



# Nouveaux solides hybrides poreux luminescents à base de tétrazine

Paul Rouschmeyer

## ► To cite this version:

Paul Rouschmeyer. Nouveaux solides hybrides poreux luminescents à base de tétrazine. Chimie inorganique. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLV015 . tel-01358284

**HAL Id: tel-01358284**

**<https://theses.hal.science/tel-01358284>**

Submitted on 31 Aug 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2015SACLV015

**THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
“UNIVERSITE VERSAILLES SAINT-QUENTIN”**

ECOLE DOCTORALE N°571

Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Chimie

Par

**Mr Paul Rouschmeyer**

Nouveaux solides hybrides poreux luminescents à base de tétrazine

**Thèse présentée et soutenue à Versailles, le 23 Novembre 2015 :**

**Composition du Jury :**

Mr Pierre MIALANE, Professeur, Université de Versailles Saint-Quentin, Président

Mr Olivier GUILLOU, Professeur, Université de Rennes, Rapporteur

Mr Stéphane BAUDRON, Chargé de Recherches, Université de Strasbourg, Rapporteur

Mr Stéphane JOBIC, Directeur de Recherches, Université de Nantes, Examineur

Mr Eric LAFONTAINE, Responsable de Domaines Scientifiques, Direction Générale de l'Armement, Examineur

Mr Christian SERRE, Directeur de Recherches, Université de Versailles Saint-Quentin, Co-encadrant de thèse

Mme Clémence ALLAIN, Chargée de Recherches, ENS Cachan, Co-encadrante de thèse

Mr Thomas DEVIC, Chargé de Recherches, Université de Versailles Saint-Quentin, Directeur de thèse

Mr Gilles CLAVIER, Chargé de Recherches, ENS Cachan, Invité



**Titre :** Nouveaux solides hybrides poreux luminescents à base de tétrazine

**Mots clés :** Metal-Organic Frameworks, tétrazine, fluorescence, détection

**Résumé :** La détection de faibles quantités de petites molécules volatiles, qu'elles soient polluantes, utilisées comme armes chimiques ou encore explosives présente un intérêt sociétal certain. Les polymères de coordination poreux (PCPs) ou 'Metal-Organic Frameworks' (MOFs) sont des solides poreux qui peuvent être décrits par l'association de ligands organiques et de briques inorganiques interagissant par liaisons fortes et définissant une structure cristalline avec des pores de différentes tailles et formes. La large gamme d'application de ces solides (séparation, stockage, biomédecine...) repose sur leurs diversités chimique et structurale. Par exemple, il est possible de synthétiser des MOFs luminescents en utilisant un ligand organique lui-même luminescent. Le cœur tétrazine et ses dérivés sont des bons candidats pour cet objectif, puisqu'ils présentent des propriétés de fluorescence remarquables : émission dans le visible ( $\lambda_{em} \sim 560$  nm), bon rendement quantique. De plus, cette fluorescence peut être modifiée par la présence de molécules riches en électrons, ce qui laisse envisager son utilisation comme capteur moléculaire. Nos travaux se sont de plus focalisés sur des métaux à haut degré d'oxydation (Al(III), Zr(IV)) susceptibles de conférer aux solides une stabilité en milieu aqueux adéquate pour les applications envisagées. Deux acides carboxyliques à base de tétrazine, adaptés à la préparation de MOFs, ont tout d'abord été synthétisés. Le premier a été utilisé pour préparer un MOF à base de zirconium.

La structure du solide, et entre autres son caractère flexible, ainsi que ses propriétés optiques ont été étudiées. Particulièrement, ses performances en tant que capteur d'amines aromatiques et de phénol ont été évaluées. La réactivité du second ligand avec les ions lanthanides a aussi été explorée et plusieurs solides ont été isolés, leur structure, caractérisée. Leurs propriétés optiques ont été évaluées, afin d'établir des relations entre la structure du MOF et la fluorescence de la tétrazine. Ensuite, avec ce même ligand, une stratégie de synthèse à ligand mixte a été adoptée pour incorporer la tétrazine dans des MOFs. Il s'agit de partir d'une structure aux propriétés avantageuses (stabilité, porosité) et de substituer une partie de ses ligands organiques 'inactifs' par des tétrazines. Ceci peut s'effectuer pendant la synthèse ou via un traitement post-synthétique. Les propriétés optiques des solides obtenus ont été enfin étudiées et leur efficacité en tant que capteur évaluées.



**Title :** New fluorescent porous hybrid solids based on tetrazine

**Keywords :** Metal-Organic Frameworks, tetrazine, fluorescence, detection

**Abstract :** Detection of low concentrations of small organic molecules, which can be hazardous, polluting or used as chemical weapons, represents a societal problem worth addressing. Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a class of porous crystalline materials that can be described as an association of inorganic subunits and organic ligands defining an ordered structure with accessible cavities of various size and shape. The wide range of potential applications for these materials (biomedicine, gas separation, catalysis...) relies on their chemical and structural diversity, which allows combining porosity with additional properties. For example, it is possible to synthesize luminescent MOFs through the use of a luminescent organic ligand. The tetrazine core and its derivatives appear as good candidates for such a purpose, as they have a fluorescent emission in the visible spectrum ( $\lambda_{em} \sim 560$  nm) with a good quantum yield. In addition, this fluorescence can be affected by the presence of electron rich molecules, making their use possible as sensors for ions or organic molecules. Our work focused mainly on the design of MOFs based on tetrazine and cations of high charge density (Al(III), Zr(IV)) in order to ensure their stability in water, which is desirable in this field.

Two different tetrazine dicarboxylic acids suitable for the preparation of MOFs were first synthesized. The first one was used to prepare a new MOF based on zirconium. The structure of this solid, together with its flexible character and its optical properties were investigated. Especially, its use for the sensing of aromatic amines and phenol was evaluated. The reactivity of the second ligand with lanthanide ions was then investigated and few solids were isolated and structurally characterized. Their optical properties have been studied, in order to establish some relationship between their structure and their fluorescence. Then, with the same ligand, a mixed-ligand strategy has been developed in order to incorporate the tetrazine into MOFs. This involves starting from a non-fluorescent MOF with interesting properties (stability, porosity) and substituting some of the 'inactive' ligands with these tetrazines. This was performed either during the synthesis or as a post-synthetic treatment. The spectroscopic properties of these solids were finally investigated and their efficiencies as sensors evaluated.

Mes remerciements vont tout d'abord au Dr Christian Serre pour m'avoir accueilli au sein de son équipe Soldide Poreux de l'Institut Lavoisier de Versailles, et ce dès mon stage de Master 2. La confiance qu'il m'a témoigné tout au long des ces quatre années m'honore et les sujets sur lesquelles nous avons pu échanger ont conduit à des discussions toujours intéressantes et fructueuses.

J'adresse aussi ma profonde gratitude au Pr Pierre Audebert pour m'avoir accueilli au sein de son équipe au laboratoire dePhotoPhysique et de Photochimie de l'ENS Cachan. Sa science des tétrazines n'a d'égale que son envie de la partager.

Je remercie aussi chaleureusement le Dr Gilles Clavier pour le rôle primordial qu'il a joué dans mon encadrement et dont les recommandations et conseils ont contribué grandement à la réussite de ma thèse.

Je voulais aussi tout spécialement remercier ceux qui nous ont accompagnés, mes travaux et moi, au quotidien : le Dr Clémence Allain et le Dr Thomas Devic.

Merci Clémence pour (liste dans le désordre et non-exhaustive) : ta confiance, ta patience, ta curiosité, ton savoir, ta pédagogie, ton enthousiasme, ta rigueur scientifique, ta disponibilité et ta gentillesse. C'est toujours avec plaisir que je venais te voir pour faire le point et je pouvais être sûr d'en sortir remotivé ou rassuré. Merci d'avoir rendu le chemin de la chimie organique et de la spectroscopie (qui peut parfois être long et /ou décourageant) plus agréable. Merci enfin d'avoir défendu coûte que coûte l'honneur de la langue française en traquant inlassablement mes prises de liberté grammaticales.

De même, je remercie très chaleureusement Thomas pour ces quatre années sous son aile. Pour directeur de thèse (officieux puis officiel), je ne pouvais espérer quelqu'un qui me permette de m'épanouir autant en tant que chercheur. Merci de m'avoir toujours soutenu dans ma recherche, en me laissant la liberté dont j'avais besoin tout en restant attentif et disponible à tout moment. Tes valeurs scientifiques et surtout humaines ont fait de ma thèse une expérience particulièrement enrichissante et un moment assez agréable à passer.

Il est important de remercier aussi tout ceux avec qui j'ai pu discuter / apprendre / comprendre / me plaindre / m'excuser pour avoir tout cassé / re-discuter / ré-apprendre / ... dans mes deux laboratoires.

Au PPSM, merci à Arnaud pour la RMN, Rémi pour un entretien informatique extraordinaire, Stéphane pour les expériences de laser et pour assurer une salle de spectroscopie impeccable, Jacky pour les leçons de spectroscopie. De façon générale à tout ceux que j'ai pu croiser dans les couloirs, les laboratoires, les bureaux ou les toujours mémorable pots/terrasses et qui font du PPSM ce laboratoire où on revient toujours avec plaisir : Fabien, Cécile, Cassandre, Rachel, Roland, Andrée, Christian, Keitaro, Guillaume, Carine, Isabelle, Joanne, Jean-Pierre, Chloé, Jeremy, Eva, Julia, Marine, et le quatuor fabuleux des 4C's. Un remerciement spécial à mes co-stagiaires de M2, Corentin et Claire avec qui nous avons failli former une Golden Generation. J'espère continuer à vous revoir par la suite.

A Versailles, la ville royale a le laboratoire qu'elle mérite et dans lequel j'ai pu m'épanouir et mener la recherche dans un environnement idéal. J'adresse un remerciement tout particulier à Nathalie

Guillou pour la patience dont elle a fait preuve pour résoudre mes structures et plus généralement pour maintenir une salle des RX dans un état irréprochable. Merci à Farid pour ses conseils et nos discussions, scientifiques ou non. J'adresse aussi une pensée affectueuse à Georges – compagnon idéal de bureau/paillasse/congrès/bar. Je remercie enfin Elsa avec qui nous avons réussi ensemble tant bien que mal à mener nos barques, dans ce long fleuve qu'est la thèse. Pendant ces trois ans, j'ai pu croiser des gens qui étaient là à mon arrivée, qui sont arrivés ou partis pendant ma thèse, ou qui restent après mon départ. Quelque soit le temps partagé ensemble, chacun a participé à rendre mon séjour inoubliable et je les remercie : Patricia, Clémence, Nathalie, Carine, Antoine, Jérôme, Sujing, Nastya, Hala, Paul, Lucy, Monica, Maame, Mazheeva Teresa, Marvin, Fay, Florent, Saad, Tania, Cihang, Alfonso, Damien, Khalil, Laurianne.

Pour finir, je tenais à remercier tout ceux qui ont partagé indirectement à cette thèse : mes amis de l'ESPCI, ceux d'Orléans, ceux d'ailleurs. Et ma famille : mes parents, mes frères et sœurs et leurs enfants.

# Table des matières

<b>Chapitre 1 : Introduction bibliographique.....</b>	<b>3</b>
1- La fluorescence.....	3
1-1- Principe de la fluorescence .....	3
1-2- Mesures et dispositifs spectroscopiques.....	9
1-3- Phénomène d'extinction de la fluorescence ou quenching.....	10
1-4- Réaction de transfert d'électron photo-induit.....	13
1-5- Réaction de transfert d'énergie .....	18
1-6- Fluorescence à l'état solide.....	20
2 – Dérivés de tétrazine : synthèses et propriétés.....	24
2-1- Voies de synthèse .....	24
2-2- Structure électronique : propriétés redox et de luminescence.....	27
2-3- Applications.....	31
2-4- Chimie de coordination.....	35
3- Metal-Organic Framework .....	36
3-1- Présentation.....	36
3-2- Résolution structurale.....	38
3-3- Propriétés des MOFs.....	40
3-4- Applications.....	46
3-5- MOFs carboxylate à base de zirconium .....	48
3-6- MOF à base d'aluminium .....	54
3-7- Introduction d'un ligand fonctionnel .....	57
4- MOFs luminescents .....	60
4-1- MOF à base de lanthanides.....	61
4-2- Luminescence par transfert de charge : MLCT vs LMCT .....	62
4-3- MOF à base de ligands luminescents.....	63
4-4- Encapsulation de luminophores au sein du MOF .....	64
4-5- Utilisation des MOFs luminescents comme capteur chimique.....	65

5- MOFs à base de tétrazine.....	71
Conclusion et projet de thèse .....	73
<b>Chapitre 2 .....</b>	<b>75</b>
<b>Partie 2 – Synthèse et caractérisation d'un nouveau MOF à base de tétrazine avec un lien S-Tz.....</b>	<b>77</b>
1 – Tétrazine H <sub>2</sub> STz : synthèses et propriétés .....	78
1-1- Synthèse.....	78
1-2- Electrochimie .....	78
1-3- Propriétés spectroscopiques.....	79
1-4- Quenching .....	80
2- Synthèse d'un nouveau MOF à base de zirconium et de la tétrazine H <sub>2</sub> STz.....	84
2-1- Synthèse exploratoire .....	84
2-2- Synthèse optimisée .....	88
2-3- Résolution de la structure .....	88
2-4- Description de la structure : MIL-161 .....	89
2-5- Echange de solvant et flexibilité de la structure .....	92
2-6- Caractérisations physico-chimiques.....	95
2-6- Adsorption d'azote et accessibilité de la structure.....	98
2-7- Propriétés spectroscopiques.....	99
2-8- Détection de composés aromatiques riches en électrons.....	100
Conclusions.....	105
<b>Chapitre 3 .....</b>	<b>107</b>
<b>Chapitre 3 : Synthèse et propriétés de solides hybrides à base de cations tri- et tétravalents et d'un mélange de ligands : dopage de MOFs par la tétrazine H<sub>2</sub>OTz .....</b>	<b>109</b>
1- Tétrazine H <sub>2</sub> OTz : synthèse et propriétés.....	110
1-1- Synthèse.....	110
1-2- Propriétés spectroscopiques.....	111
1-3- Quenching par les amines .....	112
2- Choix d'une stratégie de dopage.....	114
2-1- Synthèses de solides hybrides à partir de zirconium ou d'aluminium et du seul ligand H <sub>2</sub> OTz	114
2-2- La stratégie du dopage de MOF .....	116
3- Dopage de MOFS à base de zirconium et d'aluminium .....	118
3-1- UiO-67 dopé OTz.....	118

3-2- MIL-140C dopé OTz.....	125
3-3- Système PDAc/Zr.....	129
3-4- Dopage d'un MOF à base d'aluminium.....	138
3-5- Bilan.....	147
4- Propriétés spectroscopiques des MOFs dopés .....	148
4-1- UiO-67 .....	148
4-2- MIL-140C .....	153
4-3- Comparaison UiO-67 et MIL-140C dopés.....	156
4-4- Phase 2 (PDAc/Zr) .....	158
4-5- MIL-53(PDAc) .....	160
5- Utilisation des MOFs dopés pour la détection d'amines aromatiques .....	162
5-1- UiO-67 dopé .....	163
5-2- MIL-140C .....	165
5-3- Phase 2 (PDAc/Zr) .....	167
5-4- MIL-53(PDAc) .....	169
5-5- Modèles et comparaisons des MOFs .....	172
5-6- Reconcentration dans l'eau .....	178
Conclusion .....	180
<b>Chapitre 4 .....</b>	<b>181</b>
<b>Chapitre 4 : Synthèse et propriétés de nouveaux solides hybrides à base de terre rares et de tétrazine</b>	
<b>H<sub>2</sub>OTz.....</b>	<b>183</b>
1- Chimie de coordination des ions lanthanides.....	184
1-1- Structure électronique des ions lanthanides et géométrie des complexes .....	184
1-2- Propriétés spectroscopiques et sensibilisation par l'effet antenne du ligand.....	186
1-3- Utilisation des complexes de lanthanides pour la détection.....	187
1-4- Propriétés magnétiques.....	189
1-5- MOFs à base d'ions lanthanides .....	189
2- Synthèse et caractérisation de nouveaux MOF à base de H <sub>2</sub> OTz et de terres rares .....	194
2-1- Synthèse des MIL-162, MIL-164 et MIL-165 .....	194
2-2- Caractérisations du MIL-162 .....	200
2-3- Caractérisations du MIL-164 .....	202
2-4- Caractérisations du MIL-165 .....	204

2-4- MIL-166 .....	206
2-5- Flexibilité du ligand OTz : commentaires .....	211
2-6- Propriétés spectroscopiques des solides .....	212
Conclusion .....	215
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>217</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>221</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>231</b>
1- Techniques de caractérisation .....	231
1-1-Analyse thermogravimétrique .....	231
1-2-Infrarouge .....	231
1-3-Mesure d'adsorption d'azote à 77K.....	231
1-4-Images MEB .....	231
1-5- Diffraction monocristal .....	231
1-6- Diffraction par les poudres .....	232
1-7- Spectroscopie UV-visible.....	232
1-8- Fluorescence stationnaire .....	232
1-9- Mesures de rendement quantique .....	232
1-10- Fluorimétrie impulsionnelle : mesure de déclin de fluorescence.....	233
1-11- RMN liquide .....	233
1-12- RMN solide.....	233
1-13- Analyses élémentaires .....	233
2- Synthèse organique des ligands .....	234
2-1- Synthèse de la dichloro-s-tétrazine .....	234
2-2- Synthèse de l'acide (s-tétrazine)-3,6-dithioglycolique) ou H <sub>2</sub> STz .....	234
2-3- Synthèse de du tert-butyl-(s-tétrazine)-3,6-diglycolate .....	236
2-4- Synthèse de l'acide (s-tétrazine)-3,6-diglycolique ou H <sub>2</sub> OTz .....	236
3- Synthèse de MOF .....	237
3-1- MIL-161 .....	237
3-2- UiO-67 pur.....	237
3-3- UiO-67 dopé .....	237
3-4- MIL-140C pur.....	237
3-5- Dopage du MIL-140C par la tétrazine OTz par échange de ligand post-synthèse .....	237

3-6- Phase 1 .....	237
3-7- Phase 2 .....	238
3-8- Phase 2 dopées .....	238
3-9- MIL-53(PDac/Al) pur .....	238
3-10- MIL-53(PDac/Al) dopé .....	238
3-11- MIL-53(PDac/In).....	238
3-12- MIL-162(Ln) (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu).....	238
3-13- MIL-164(Ln) (Ln=La, Pr, Nd) .....	238
3-14- MIL-165(Tb).....	239
3-15- MIL-166(Tb).....	239
4- Mesure de fluorescence des suspensions de MOF .....	240
5- Fichiers Cif .....	241





## Sommaire de nomenclature

- ATG = Analyse Thermogravimétrique
- BPDC = acide 4,4'-biphényldicarboxylique
- DCM = dichlorométhane
- DMA = N,N'-diméthylaniline
- DMF = N,N'-diméthylformamide
- DMSO = diméthylsulfoxyde
- DPA = Diphénylamine
- DRX = Diffraction des Rayons X
- EP = éther de pétrole
- EtOH = éthanol
- H<sub>2</sub>STz = l'acide (s-tétrazine)-3,6-diglycolique
- H<sub>2</sub>STz = l'acide (s-tétrazine)-3,6-dithioglycolique
- HF = acide fluorhydrique
- IR = Infrarouge
- MEB = Microscopie Electronique à Balayage
- MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier
- PDAc = acide 2,2'-phénylènediacrylique
- RMN = Résonance Magnétique Nucléaire
- TPA = Triphénylamine
- Tz = tétrazine
- UV = ultraviolet
- Vis = visible
- $\lambda_{\text{exc}}$  = longueur d'onde d'excitation
- $\Phi_f$  = rendement quantique de fluorescence

	Formule
MIL-161	$\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{STz})_4 \cdot \text{DMF}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$
MIL-162	$\text{Ln}_x\text{OTz}_y$ (Ln = La, Pr, Nd, Eu) (structure à déterminer)
MIL-164	$\text{Ln}_2(\text{OTz})_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu)
MIL-165	$\text{Tb}_2(\text{OTz})_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$
MIL-166	$\text{Tb}_2(\text{OTz})_3(\text{DMF})_4$



# Chapitre 1

---

## Introduction bibliographique



# Chapitre 1 : Introduction bibliographique

Le manuscrit traite de la synthèse de MOFs luminescents à base de tétrazines. Ce premier chapitre bibliographique a pour but d'introduire chaque composante du sujet : la luminescence, les tétrazines et les MOFs, afin d'aboutir au projet scientifique de la thèse. Le chapitre va tout d'abord faire quelques rappels de spectroscopie et d'optique qui seront utiles à la compréhension et l'interprétation des résultats. Il sera ensuite présenté le cœur tétrazine, la synthèse de ses dérivés et ses propriétés. L'accent sera mis sur ses propriétés de fluorescence et l'utilisation de celles-ci dans la détection de molécules riches en électron. La troisième partie traitera des MOFs, avec un rappel sur leur définition, leur chimie et leurs applications. Cette partie développera tout particulièrement les MOFs luminescents, dont ceux utilisés comme capteurs moléculaires. Ce chapitre se conclura sur le projet de thèse issu de cette étude bibliographique.

## 1- La fluorescence

### 1-1- Principe de la fluorescence

L'objectif de cette partie est de présenter brièvement le principe de la fluorescence qui s'inscrit dans le contexte global de l'interaction lumière-matière, au même titre que l'absorption, la diffusion ou la phosphorescence (Figure 1).

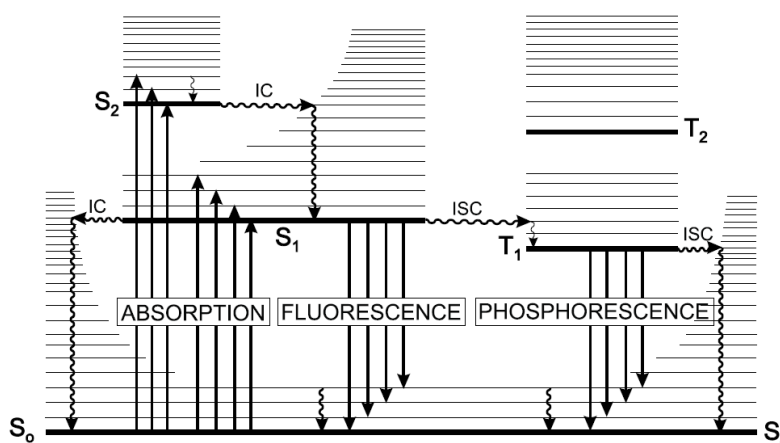


Figure 1 : Diagramme de Jablonski. Extrait de Valeur.<sup>1</sup>

#### 1-1-1- Absorption et désexcitation non-radiative

L'absorption lumineuse est le mode d'excitation le plus courant pour observer de la luminescence. Il correspond à la promotion d'un ou plusieurs électrons vers des orbitales moléculaires plus hautes en énergie que l'état fondamental. Il peut s'agir par exemple de transition d'une orbitale  $n$  vers une orbitale de type  $\pi^*$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ),  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \sigma^*$  ou  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  - les deux dernières étant souvent trop hautes en énergie pour être observées (Figure 2).

<sup>1</sup> B. Valeur, *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*, 2001.

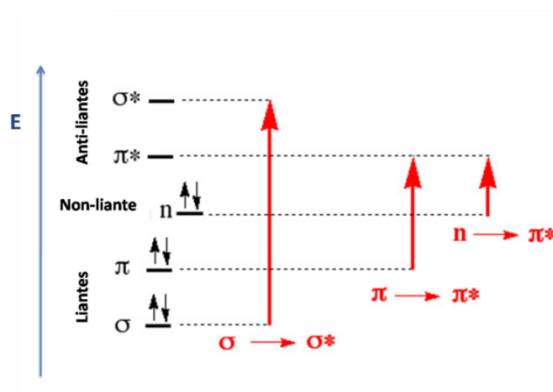


Figure 2 : Diagramme d'énergie des transitions possibles au sein d'une molécule (hiérarchie des énergies orbitales arbitraire).

Ces transitions sont limitées par des règles de sélection qui vont définir leurs probabilités d'occurrence. Tout d'abord, la multiplicité de spin doit être identique entre l'état fondamental et l'état excité (**règle de spin**). Des conversions intersystèmes par couplage spin-orbite permettent toutefois d'accéder à des états excités triplets à partir d'états excités singulets. Ensuite, des transitions peuvent se retrouver limitées pour des considérations de symétrie, liées à l'étude des espèces selon la théorie des groupes (**règle de Laporte**). Ces barrières de symétrie peuvent cependant être franchies *via* des couplages vibroniques qui affectent la symétrie et permettent alors la transition, comme l'effet Jahn-Teller.

Ces mêmes **transitions vibroniques** peuvent être représentées comme des sous-états excités du niveau fondamental (ou des niveaux excités). Ils entraînent l'existence d'une multiplication des énergies d'excitation et un élargissement des bandes d'absorption. L'existence de sous-états d'excitation peut être liée aussi aux différentes conformations de la sphère de solvation des espèces. Cet élargissement sera appelé **inhomogène**, par opposition à l'élargissement **homogène** vibronique évoqué précédemment.

L'absorption d'un photon à la longueur  $\lambda$  par un échantillon sera caractérisée par son absorbance  $A(\lambda)$ . Elle est liée aux espèces absorbantes contenues dans l'échantillon via la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \sum_i \varepsilon^i(\lambda) * l * c$$

avec  $\varepsilon^i(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire de l'espèce  $i$  (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ,  $l$  la longueur de cuve (en cm) et  $c$  la concentration molaire (en  $mol \cdot L^{-1}$ )

En considérant les temps caractéristiques des transitions électroniques suivant l'absorption d'un photon ( $10^{-15}s$ ) et en les comparant aux temps caractéristiques d'une réorganisation structurale des atomes ( $10^{-10}$ ,  $10^{-12}s$ ), le théorème de Franck-Condon stipule que ces transitions s'effectuent à configuration nucléaire fixée. Ce sont des transitions dites verticales (Figure 3). L'état vibronique le plus bas en énergie de l'état excité sera atteint par une succession de réarrangements atomiques, induisant des désexcitations non-radiatives (par voie thermique).

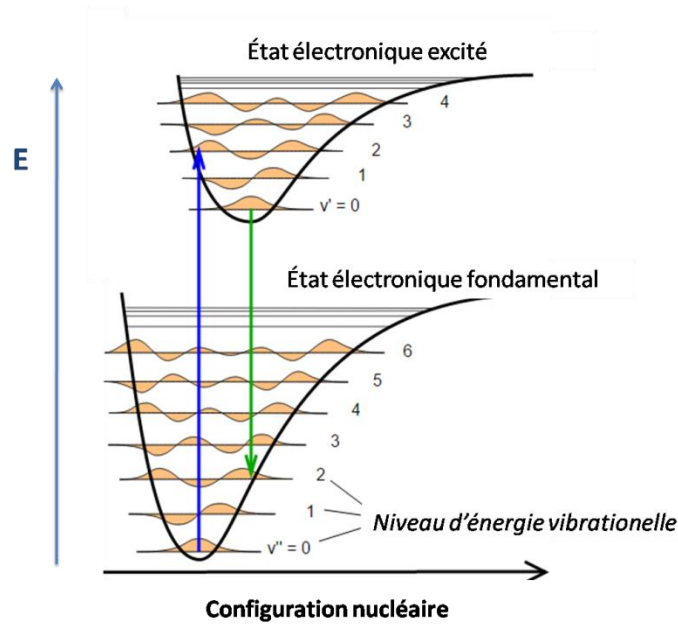


Figure 3 : Transition verticale autorisée par le principe de Franck-Condon.

Ce principe de transition verticale sera aussi valable dans le cas d'une désexcitation du fluorophore par émission d'un photon.

### 1-1-2- Diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière est un cas particulier de l'interaction lumière-matière puisqu'elle n'implique pas d'absorption d'un photon. Il s'agit d'une redispersion d'une onde électromagnétique dans toutes les directions de l'espace par un objet rencontré. La diffusion peut être **élastique**, si elle n'implique pas de perte d'énergie ou **inélastique** si une partie de l'énergie est captée par l'objet lors du processus (*via* des vibrations dans le cas de la diffusion Raman ou *via* des phonons dans le cas de la diffusion Brillouin).

La diffusion élastique par des particules de petite taille (largement inférieure à la longueur d'onde) est traitée par le modèle de Rayleigh. Elle est décrite par la création d'un dipôle entre le nuage électronique d'une particule et son noyau. Le dipôle oscillant réémet alors une onde électromagnétique de même fréquence dans toutes les directions de l'espace. L'intensité de la lumière réémise dépend de la longueur d'onde de l'onde incidente  $\lambda$  et du diamètre  $d$  de la particule selon la formule :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1 + \cos^2\theta}{2R^4} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \left(\frac{d}{2}\right)^6$$

avec  $R$  la distance à la particule,  $\theta$  l'angle par rapport à l'axe optique,  $n$  l'indice du milieu

Lorsque la taille des particules devient plus importante, le modèle de Mie (dont l'équation de Rayleigh est une approximation) est plus adapté. Plus complexe, il décrit toutefois les mêmes tendances



avec une augmentation de l'intensité diffusée lorsque la taille des particules augmente. La diffusion devient aussi fortement anisotrope.

Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, l'étude de nano- ou microparticules fluorescentes doit prendre en compte ce phénomène qui peut venir perturber les mesures. Lorsque la différence entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde d'émission de la fluorescence est trop faible, un front de diffusion peut être observé, modifiant la ligne de base. Un traitement mathématique ou physique (par l'utilisation de filtres appropriés) doit alors être envisagé.

### 1-1-3- Luminescence et grandeurs caractéristiques

Deux cas de luminescence sont à distinguer : fluorescence et phosphorescence.

La **fluorescence** désigne le retour à l'état fondamental d'une espèce excitée par émission d'un photon, cette transition ayant lieu à multiplicité de spin identique (d'un état singulet à un autre). Etant autorisé de spin, le phénomène s'effectue dans des temps relativement courts (typiquement la dizaine de nanosecondes). La quinine, la rhodamine ou la fluorescéine sont par exemple des espèces fluorescentes.

La **phosphorescence** est à l'inverse une désexcitation radiative entraînant une modification de la multiplicité de spin, entre un état excité triplet et l'état fondamental singulet. Ce processus implique une conversion intersystème préalable à partir de l'état excité singulet. Cette conversion, bien qu'interdite de spin peut être facilitée par des couplages spin-orbite, notamment via l'introduction d'atome lourd. Les transitions  $S_0 \rightarrow S_1$  liées à une transition  $n-\pi^*$  facilitent aussi ce couplage, ce qui explique par exemple la faible fluorescence rencontrée dans les espèces présentant des substituants carbonyles. Comme le temps de vie de l'état triplet est plus long que l'état singulet, les temps caractéristiques des phénomènes en phosphorescence peuvent atteindre plusieurs heures. Ce temps de vie relativement long autorise aussi les molécules de l'environnement à entrer en collision avec le luminophore, ce qui explique des intensités de phosphorescence souvent plus faibles que ce que l'on peut rencontrer en fluorescence. Le sulfate de zinc, les complexes d'euporium ou l'oxygène singulet sont des exemples d'espèces phosphorescentes.

Comme le montre le diagramme de Jablonski, la désexcitation par fluorescence n'est qu'une des voies possibles. Elle est en concurrence avec des voies de désexcitation non-radiatives, des réactions photo-induites (voir partie *Quenching*) ou des conversions intersystèmes. Le nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés est appelé rendement quantique de fluorescence:

$$\Phi = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}}$$

Le rendement quantique peut aussi se définir avec les constantes de vitesse des processus radiatifs et non-radiatifs. Cela sera évoqué dans la partie traitant la fluorescence résolue en temps. Il peut être déterminé par plusieurs méthodes :

- Par comparaison à un fluorophore de référence dont le rendement quantique est connu.
- Par une mesure absolue via une sphère d'intégration.

La sphère d'intégration (Figure 4) est un dispositif intégré au spectrofluorimètre qui permet de capter l'intégralité des photons émis par l'échantillon grâce à des parois totalement diffusantes. Il est alors possible d'obtenir le nombre de photons absorbés par l'échantillon ainsi que le nombre de photons émis par fluorescence, pour en déduire alors le rendement quantique absolu de fluorescence.

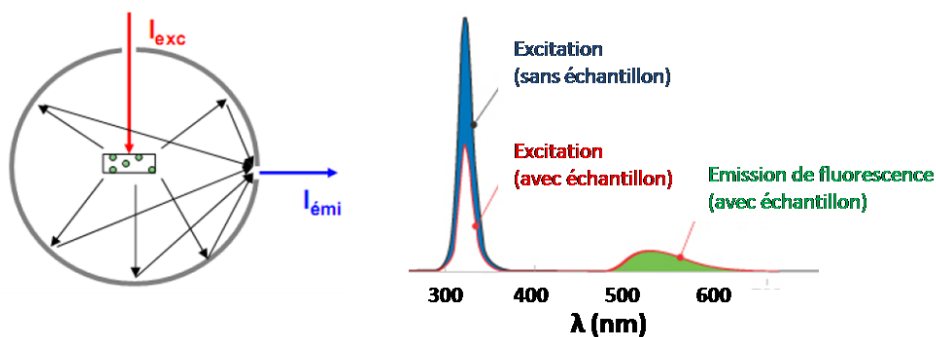


Figure 4 : Schéma d'une sphère d'intégration (à gauche) et extraction du nombre de photons absorbés et du nombre de photons émis par fluorescence (à droite).

Les performances d'un luminophore sont basées tant sur sa capacité à absorber la lumière, donnée par son coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon(\lambda)$ , qu'à la réémettre sous forme de rayonnement lumineux, donnée par son rendement quantique  $\phi$ . La **brillance** permet de juger ces deux facteurs en les multipliant.

$$B = \varepsilon * \phi$$

Les ions lanthanides, par exemple, ont un excellent rendement quantique mais leurs faibles coefficients d'extinction molaire (liés à une interdiction de Laporte) conduisent à de mauvaises brillances.

#### 1-1-4- Cinétique de la luminescence

La luminescence est un processus dynamique dont l'étude cinétique est primordiale afin de rendre compte des différentes populations de fluorophores présentes et des voies de désexcitation mises en jeu. La comparaison des constantes cinétiques liées à chaque processus permet de déterminer lesquels vont être prédominants. Dans un schéma réactionnel simple, on peut tout d'abord envisager une seule population de fluorophore, avec deux processus en compétition, l'un conduisant à une émission de fluorescence, et l'autre non radiatif (Figure 5).

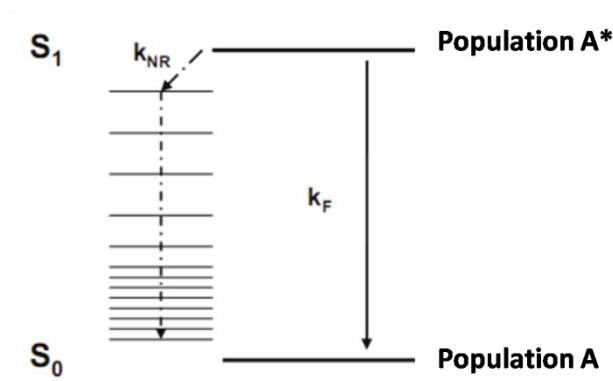


Figure 5 : Compétition entre les voies de désexcitation non-radiative (associé à la constante  $k_{NR}$ ) et par émission de fluorescence (associé à la constante  $k_F$ )<sup>1</sup>

On considère que chaque voie est caractérisée par une cinétique d'ordre 1 avec des constantes  $k_F$  et  $k_{NR}$  (pour la fluorescence et la désexcitation non-radiative respectivement). L'intensité de fluorescence  $I(t)$  est proportionnelle au nombre de fluorophores qui se désexcitent selon la voie radiative :

$$I(t) = \frac{d[A^*]}{dt}_F = k_F[A^*](t)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt}_{NR} = k_{NR}[A^*](t)$$

On obtient alors une décroissance exponentielle de la population à l'état excité.

$$[A^*] = [A^*]_0 * \exp(-(k_{NR} + k_F)t) = [A^*]_0 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right)$$

$$I = I_0 * \exp(-(k_{NR} + k_F)t) = I_0 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right)$$

avec  $\tau_S = \frac{1}{k_{NR} + k_F}$  le temps de vie caractéristique de l'état excité

Le rendement quantique, rapport entre le nombre de photon émis et celui absorbé peut alors être défini avec les constantes de vitesse radiative et non-radiative selon :

$$\Phi = \frac{k_F}{(k_{NR} + k_F)}$$

## 1-2- Mesures et dispositifs spectroscopiques

Deux types de mesures spectroscopiques peuvent être réalisés pour étudier un fluorophore : les mesures de fluorescence **stationnaire** et **résolue en temps**.

Les mesures de **fluorescence stationnaire** utilisent un **spectrofluorimètre**. La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée par un monochromateur. L'émission de fluorescence est détectée à 90° du faisceau d'excitation, la contribution de chaque longueur d'onde étant discriminée par un second monochromateur.

Il est alors possible de réaliser un spectre de fluorescence en émission (longueur d'onde d'excitation fixe et balayage de la longueur d'onde d'émission) ou en excitation (longueur d'onde d'émission fixe et balayage de la longueur d'onde d'excitation). Ce dernier spectre, qui sonde "l'origine" de la fluorescence, doit, dans le cas des fluorophores moléculaires, être superposable au spectre d'absorption.

L'objectif de la **fluorescence résolue en temps** est d'obtenir la réponse à une excitation impulsionnelle type "Dirac". Deux types d'expérience sont réalisables afin de remonter à cette réponse

- **La fluorimétrie impulsionnelle** : Un pulse de lumière est envoyé sur l'échantillon, ce qui provoque l'émission de fluorescence (Figure 6). Le signal est alors enregistré en temps réel. Lorsque le déclin de fluorescence est trop rapide (de l'ordre de 1-10ns) et que l'électronique ne permet plus d'enregistrer un signal résolu en temps, l'expérience est adaptée à un comptage de photon unique. Elle repose sur un comptage mono-photon en postulant que la probabilité de détecter un photon à un temps  $t$  après l'excitation est proportionnelle à l'intensité de fluorescence à cet instant. Un pulse de lumière est envoyé (de l'ordre de la picoseconde) sur l'échantillon, ce qui provoque l'émission de fluorescence. Un seul photon est capté et le retard par rapport au pulse est mesuré. L'opération est alors répétée afin d'obtenir une statistique du nombre de photon émis en fonction du retard. L'enregistrement de ce déclin de fluorescence doit être déconvolué avec le signal du pulse afin de remonter à la fluorescence résolue en temps.

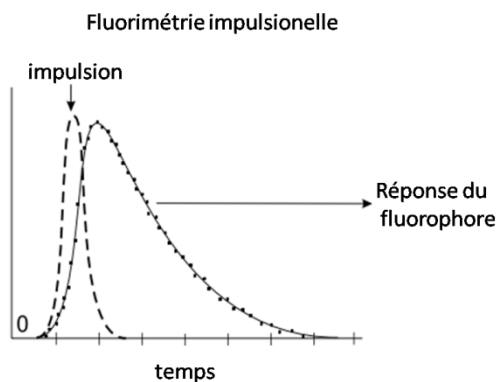


Figure 6 : Principe de la fluorimétrie impulsionnelle. Extrait de Valeur1

- la fluorimétrie de phase multifréquence, plus marginale, est enregistrée après illumination de l'échantillon par un signal sinusoïdal, l'enregistrement du signal modulé par la fluorescence permet de remonter à la réponse impulsionnelle par extraction de l'intensité de modulation et la phase.

Les déclins de fluorescence enregistrés peuvent être décrits comme une somme discrète d'exponentielles décroissantes chacune caractérisée par un temps de vie de fluorescence (voir plus haut). Dans le cas d'un échantillon de fluorophore ne présentant qu'un type de population (une seule espèce chimique, homogène en conformation et en environnement), le déclin peut être décrit par une seule exponentielle et un unique temps de vie de fluorescence. Il est aussi possible d'envisager un continuum de population caractérisé par une distribution (gaussienne, de Poisson) des temps de vie.

### 1-3- Phénomène d'extinction de la fluorescence ou *quenching*

Outre les conversions internes, des interactions entre l'état excité et l'environnement extérieur conduisent aussi à des voies de désexcitation non-radiatives et induisent une réduction de l'intensité de fluorescence. Ces phénomènes sont regroupés sous le terme de '**quenching de fluorescence**'. Ces voies de désexcitations non-radiatives peuvent être liées à différents processus physiques ([Tableau 1](#)) : transfert d'électrons, collision avec des atomes lourds, formation d'excimères / exciplexes ou transfert d'énergie à un autre fluorophore. C'est par ce phénomène que nous allons baser la détection des espèces riches en électrons dans la suite du travail.

Un cas particulier de *quenching* est celui dit de concentration. Il apparaît lorsqu'une solution est trop concentrée en fluorophore. L'énergie d'excitation peut ainsi être transférée de molécule à molécule jusqu'à disparaître par voies non-radiatives (présence de défauts par exemple dans le cas des fluorophores solides). Le transfert n'étant possible que lors d'une collision entre les deux molécules, le processus est limité par la diffusion et peut donc être dissipé en éloignant physiquement les fluorophores – par dilution par exemple.

**Tableau 1: Récapitulatif des différents mécanismes de quenching**

Processus photophysique	Equation associée
Collision avec un atome lourd	$M^* + Q \rightarrow M + Q + \text{chaleur ou ISC}$
Transfert d'électron	$M^* + Q \rightarrow M^{\cdot+} + Q^{\cdot-}$ (oxydation) $M^* + Q \rightarrow M^{\cdot-} + Q^{\cdot+}$ (réduction)
Formation d'un excimère	$M^* + M \rightarrow (M \cdots M)^*$
Formation d'un exciplexe	$M^* + Q \rightarrow (M \cdots Q)^*$
Transfert de proton	$MH^* + Q \rightarrow M^{\cdot+} + QH^+$ $M^* + QH \rightarrow MH^{\cdot+} + Q^{\cdot-}$
Transfert d'énergie	$M^* + Q \rightarrow M + Q^*$

1-3-1- *Quenching* dynamique vs *quenching* statique

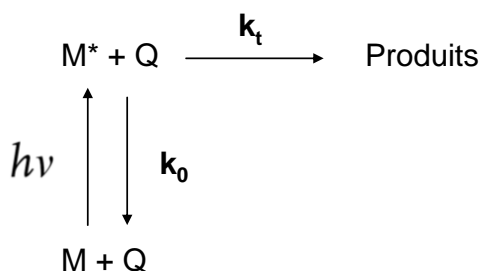
Les phénomènes de *quenching* peuvent être tout d'abord étudiés par une approche phénoménologique en différenciant les processus dynamiques des processus statiques.

- *Quenching* dynamique - Equation de Stern-Volmer

Le *quenching* dynamique nécessite la rencontre entre le fluorophore à l'état excité et le *quencher*. La durée de vie de l'état excité doit être suffisamment longue afin de permettre aux espèces de diffuser l'une vers l'autre (caractérisée par la constante de diffusion  $k_d$ ) et aux processus non-radiatifs (caractérisés par la constante  $k_t$ ) d'avoir lieu.

Le phénomène de *quenching* dynamique entraîne un **déclin du nombre de photon émis** ainsi qu'une **réduction du temps de vie** de fluorescence. Il pourra alors être observé tant en spectroscopie de fluorescence stationnaire qu'en spectroscopie de fluorescence résolue en temps.

Considérons alors le schéma réactionnel suivant, où une réaction non-émissive vient perturber la désexcitation radiative du fluorophore :



En considérant une cinétique d'ordre partiel égal à 1 pour chaque réactif, on aboutit à cette équation temporelle :

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = k_0 \cdot [M^*] + k_q \cdot [Q] \cdot [M^*] = (k_0 + k_q \cdot [Q]) \cdot [M^*]$$

En intégrant, l'évolution temporelle de la fluorescence est alors décrite comme auparavant par une exponentielle décroissante avec une constante de temps liée à la concentration en *quencher* :

$$i(t) = i_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

avec  $\tau = \frac{1}{k_0 + k_q[Q]}$ .

Il est donc possible de relier le temps de vie sans et avec *quencher* (spectroscopie résolue en temps) ainsi que l'intensité de fluorescence sans et avec *quencher* (spectroscopie stationnaire). Ce sont les **équations de Stern-Volmer** :

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \tau_0 k_q = 1 + K_{SV} \cdot [Q]$$

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \tau_0 k_q = 1 + K_{SV} \cdot [Q]$$

où la constante  $K_{SV}$  est caractéristique de l'efficacité d'une espèce à annihiler l'émission du fluorophore.

- *Quenching* statique

Le *quenching* statique ne nécessite pas de phase de rencontre entre le fluorophore et le *quencher*. Il résulte soit de la formation d'un complexe bimoléculaire non-fluorescent entre le fluorophore à l'état fondamental et le *quencher*, soit d'une immobilisation physique du couple *quencher*-fluorophore.

Dans le premier cas, les graphiques de Stern-Volmer résultant de mesure de fluorescence statique seront linéaires – comme avec le *quenching* dynamique. La constante de Stern-Volmer sera cette fois définie via la constante d'équilibre de formation du complexe  $K_S = \frac{[MQ]}{[M] \cdot [Q]}$ . La fluorescence résolue en temps permet toutefois de discriminer ce type de *quenching* statique du *quenching* dynamique, où l'on pourra observer une diminution du nombre de fluorophores initialement excités, mais avec un temps de vie de fluorescence qui restera constant.

Lorsque les deux espèces n'ont pas le temps de se déplacer pendant la durée de vie de l'état excité, quand le milieu est très visqueux et la durée de vie de fluorescence courte ou dans le cas d'une matrice rigide, Perrin a imaginé un deuxième modèle basé sur l'existence d'une sphère d'inhibition effective dans laquelle le *quenching* serait efficace à 100 % et inopérant à l'extérieur. En quantifiant la probabilité de présence du *quencher* dans la sphère par une loi de Poisson, il aboutit à extinction exponentielle de la fluorescence<sup>2</sup> :

$$\frac{I_0}{I} = \exp(V_Q N_A [Q])$$

avec  $V_Q$  le volume de la sphère d'inhibition effective,  $N_A$  la constante d'Avogadro et  $[Q]$  la concentration en *quencher*.

---

<sup>2</sup> J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2006.

- Discrimination des cas

Afin de lever toute ambiguïté sur le type de *quenching*, il convient de mener des mesures de fluorescence résolue en temps en parallèle de la mesure statique de fluorescence (Figure 7).

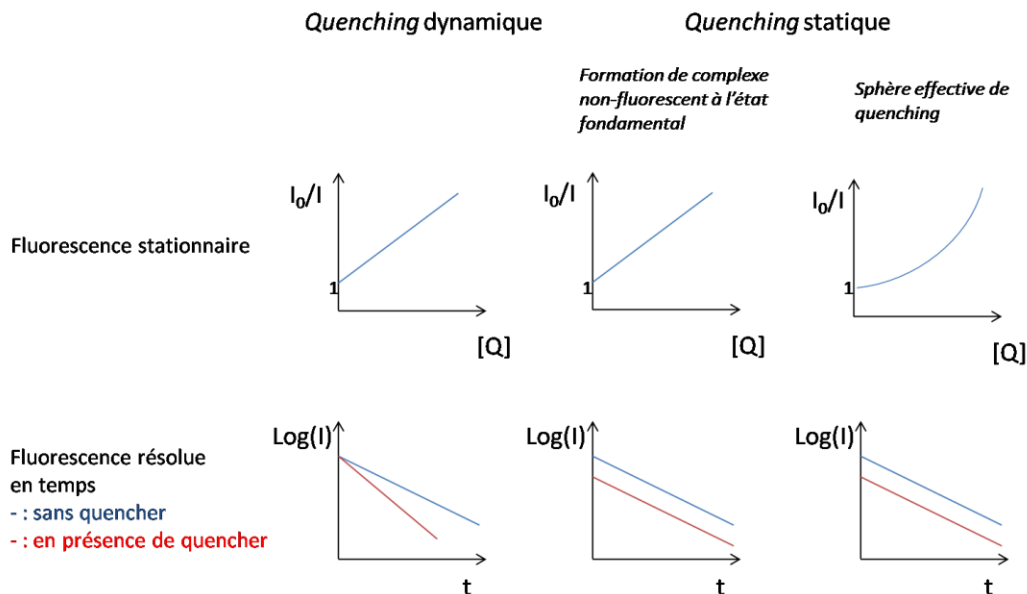


Figure 7: Allure des tracés  $I_0/I$  en fonction de la concentration en quencher selon le type de quenching

## 1-4- Réaction de transfert d'électron photo-induit

### 1-4-1- Principe

Un des mécanismes à l'origine de l'extinction de fluorescence implique les réactions photo-induites, regroupant les cas où le fluorophore ne devient réactif que lorsqu'il se trouve à l'état excité. Les produits de la réaction n'étant pas fluorescents, une diminution de l'intensité est alors observée. Les réactions photo-induites peuvent être des transferts de protons, des transferts d'électrons ou des formations d'excimères ou d'exciplexes.

La réaction de transfert d'électron photo-induit peut être soit une réduction ou une oxydation du fluorophore (Figure 8). On rencontre ce type de réaction dans les semi-conducteurs (pour la production d'énergie solaire) ou dans le processus de photosynthèse. Son étude repose sur la théorie de Marcus qui traite le cas plus général des réactions de transfert d'électron, et l'équation de Rehm-Weller.



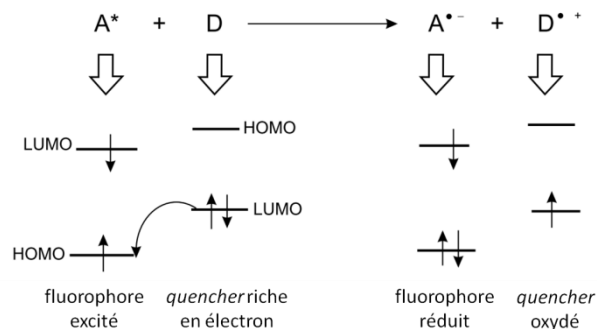


Figure 8 : Exemple de réaction de transfert d'électron photo-induit où le fluorophore est l'accepteur d'électron.

## 1-4-2- Aspect énergétique

### 1-4-2-1- Théorie de Marcus

La théorie de Marcus, publiée en 1956<sup>3</sup>, traite des réactions d'échange d'électron en sphère externe en tentant de relier l'énergie libre de réaction et la constante cinétique. Cela passe par l'épineux problème d'une définition de l'énergie d'activation et de l'état transitoire.

Marcus part alors des hypothèses suivantes :

- Principe de Franck- Condon : les transferts électroniques s'effectuent sans modification des positions et états des noyaux car ce ne sont pas les mêmes échelles de temps.
- L'état initial et l'état final de la réaction étant différents, le transfert a lieu pendant la formation d'un état intermédiaire qui permet le transfert.
- Cet état correspond à la situation où la moitié d'un électron est sur chaque atome. Ce qui est impossible. Donc il n'est pas lié au transfert d'électron mais est atteint aléatoirement par le solvant environnant grâce aux fluctuations thermiques.
- La réorganisation structurale et le transfert électronique sont donc deux événements décorrélés, la première permettant la réalisation du second.

Pour déterminer l'énergie libre de Gibbs de cet état de transition, il imagine un chemin réversible en deux étapes, en modélisant les atomes par des sphères conductrices chargées et en séparant la polarisation du milieu en deux composantes :  $P_e$  correspondant à la polarisation électronique et  $P_u$  à la polarisation (plus lente) des atomes de solvant et de leur orientation. La première étape voit une charge  $\Delta e$  (qui correspond à la moitié d'un électron dans la vraie réaction chimique) transiter de la sphère 1 vers la sphère 2, en passant par le vide. Les molécules de solvant se réorganisent alors face à ce changement de polarisation électronique. Dans la 2<sup>e</sup> étape, cette même charge  $\Delta e$  revient à l'atome initial. On atteint alors un état où l'électron est encore sur l'atome donneur mais où les molécules de solvant sont orientées d'après une équirépartition de la charge d'un électron entre le donneur et l'accepteur d'électron (Figure 9).

<sup>3</sup> R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966.

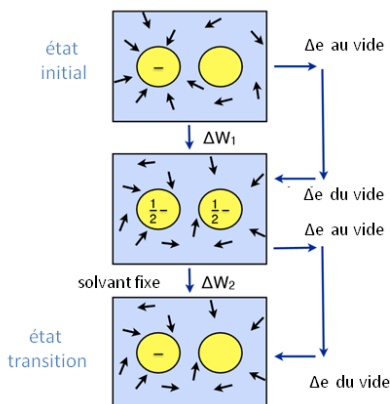


Figure 9 : Chemin énergétique permettant d'atteindre l'état de transition

On aboutit alors à une relation quadratique entre l'énergie libre de Gibbs de cet état et la quantité de charge échangée :

$$G = \left( \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{R} \right) \cdot \left( \frac{1}{\epsilon_{OP}} - \frac{1}{\epsilon_S} \right) \cdot (\Delta e)^2$$

avec  $r_1$  et  $r_2$  les rayons atomiques des atomes 1 et 2 respectivement,  $R$  la distance interatomique et  $\epsilon_{OP}$  et  $\epsilon_S$  les constantes diélectriques optique et statique respectivement

En reliant la polarisation du milieu à la quantité de charge échangée, Marcus relie ainsi la grandeur  $G$  aux coordonnées réactionnelles, et en tire un profil lui-aussi quadratique (Figure 10). Le terme  $\lambda_0$  de réorganisation est introduit, correspondant à l'énergie d'orientation du milieu après le transfert, mais dans la polarisation électronique initiale (avant le départ de l'électron).

En appliquant ce modèle quadratique à des réactions chimiques d'échange d'électron, Marcus tire la relation :

$$\Delta G^\# = \frac{(\lambda_0 + \Delta G^0)^2}{4\lambda_0}$$

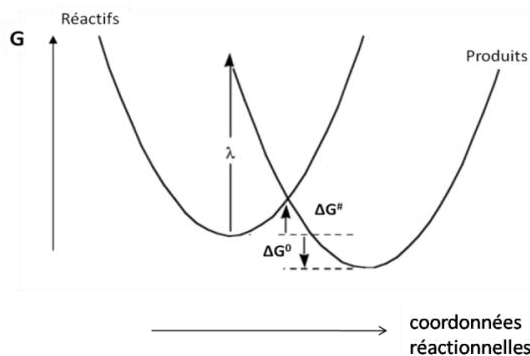


Figure 10 : Représentation énergétique d'une réaction d'échange d'électrons selon le modèle quadratique de Marcus

puis, via l'équation d'Eyring, la relation :

$$k_{TE} = Z \cdot \exp \left( -\frac{(\lambda_0 + \Delta G^0)^2}{4RT\lambda_0} \right)$$

avec  $Z$  la fréquence de collision.

Cette équation prédit alors, dans la région où  $\Delta G^0$  est supérieur à  $\lambda_0$ , des vitesses de réaction croissantes lorsque  $\Delta G^0$  diminue (*région normale*), jusqu'à atteindre un maximum pour  $\Delta G^0 = \lambda_0$ . Puis de façon moins instinctive, lorsque  $\Delta G^0$  continue à diminuer, les vitesses de réaction deviennent décroissantes (*région inverse*). Toutefois, cette région est, dans l'immense majorité des cas, inaccessible car les réactions deviennent alors limitées par la diffusion. L'existence de cette zone inverse a été pour la première fois démontrée par l'équipe de Miller en 1984<sup>4</sup> (Figure 11).

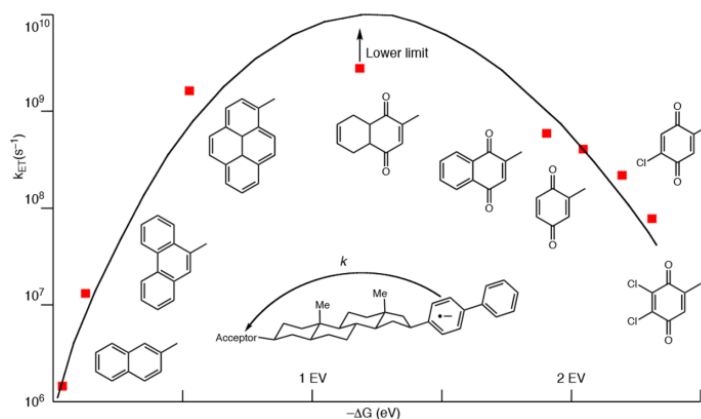


Figure 11 : Evolution de la constante de vitesse liée à un échange d'électron intramoléculaire en fonction du donneur, d'après Miller<sup>4</sup>

#### 1-4-2-2- Relation de Rehm-Weller

L'énergie libre de Gibbs associée à une réaction de transfert d'électron photoinduit peut se déterminer en partant de la thermodynamique classique associée à une réaction redox. Il faut toutefois prendre en compte l'excitation lumineuse dans l'équation car c'est cette promotion d'une des espèces vers un état excité qui va permettre la réaction redox.

Prenons l'exemple d'un transfert d'électron après excitation de l'accepteur (Figure 12) :

<sup>4</sup> J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047–3049.

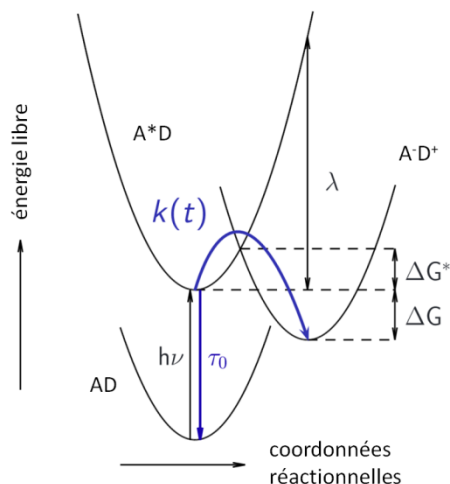


Figure 12 : Diagramme énergétique d'une réaction de transfert d'électron photo-induite

Alors, l'équation de Rehm-Weller donne l'énergie libre de la réaction de transfert d'électron photo-induite<sup>5</sup> :

$$\Delta G^0 = E(D^+/D) - E(A^*/A^-) - \frac{e^2}{\epsilon \cdot r} = E(D^+/D) - E(A/A^-) - \Delta G_{0-0} - \frac{e^2}{\epsilon \cdot r} + \Delta H_0$$

Avec :

- $E(D^+/D)$  le potentiel d'oxydation du donneur d'électron,
- $E(A/A^-)$  le potentiel de réduction de l'accepteur A,
- $\Delta G_{0-0} = h\nu$  l'énergie de transition  $S_0 \rightarrow S_1$  du fluorophore (accepteur ou donneur), que l'on peut déterminer expérimentalement comme la demi-somme des maxima d'absorption et d'émission du fluorophore.
- $e^2/\epsilon \cdot r$  l'interaction coulombienne entre les deux espèces chargées en solution
- $\Delta H_0$  l'enthalpie de solvation des espèces

Une mesure de la constante de Stern-Volmer (par une mesure stationnaire ou résolue en temps) et du temps de vie de fluorescence en l'absence de *quencher* permet alors de déduire la constante de vitesse de la réaction de transfert d'électron photo-induite, selon :

$$k_q = K_{SV} * \tau_0$$

Il est alors possible de tracer cette constante de vitesse en fonction de l'énergie libre de Gibbs et de retrouver ainsi la tendance prédite par Marcus. Ceci n'est toutefois vérifié que pour des réactions *modérément* efficaces. En effet, lorsque le transfert devient efficace à 100% ( $k_q > 10^9$ - $10^{10}$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>), la réaction devient limitée par la diffusion et c'est alors le coefficient de diffusion que l'on mesure par les constantes de Stern-Volmer (Figure 13). C'est entre autres cette limite de diffusion que nous tenterons de surpasser en intégrant les fluorophores dans une matrice solide.

<sup>5</sup> H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber.BunsegenesPhysChem* **1963**, 67, 711.

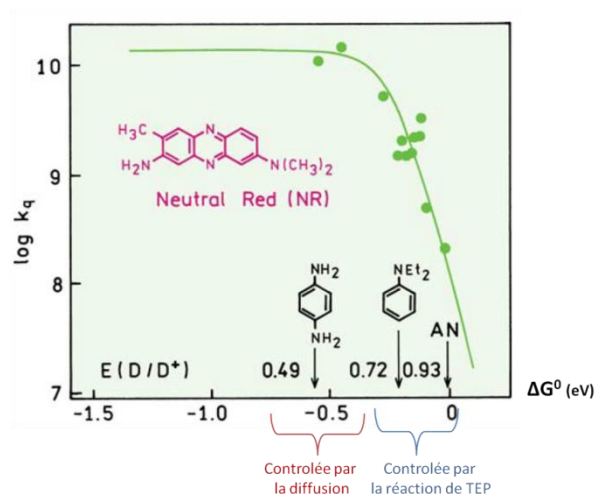


Figure 13 : Constante de réaction de la réaction de quenching de fluorescence du Rouge Neutre par différentes amines en fonction de l'enthalpie libre. Extrait de Singh et al.<sup>6</sup>

### 1-5- Réaction de transfert d'énergie

La désexcitation du fluorophore peut passer par l'excitation d'une autre espèce fluorescente ou phosphorescente, et ce par un mécanisme de transfert d'énergie. Cela implique un recouvrement, au moins partiel, entre la bande d'émission du donneur et la bande d'absorption de l'accepteur (Figure 14). On distingue trois mécanismes de transfert : un transfert purement radiatif et deux voies non-radiatives avec des formalisme différents (Dexter et Förster)<sup>1</sup>.

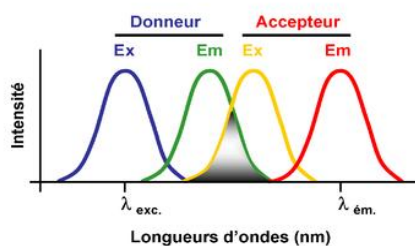


Figure 14 : Recouvrement spectral nécessaire à un transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur.

- Le **transfert purement radiatif** - ou trivial - n'implique pas d'interaction spécifique entre le donneur et l'accepteur. C'est un mécanisme en deux étapes, avec absorption et émission du photon par le donneur, suivi d'une absorption et émission par l'accepteur. L'efficacité du transfert est cependant toujours conditionnée par un bon recouvrement spectral des deux entités.
- Le **formalisme de Förster** implique une interaction dipôle-dipôle entre le donneur et l'accepteur. Le moment dipolaire transitoire de l'état excité de l'accepteur rentre en résonance avec le

<sup>6</sup> M. K. Singh, H. Pal, A. V. Sapre, *Photochem. Photobiol.* **2000**, 71, 300–306.

moment dipolaire de l'accepteur afin de permettre le transfert énergétique. Il s'agit d'un mécanisme longue distance dont l'efficacité  $E$  décroît selon la loi :

$$E(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6}$$

Le rayon de Förster, distance caractéristique (pouvant aller jusqu'à une centaine d'ångströms) à laquelle l'efficacité du transfert est de 50%, est donné par la formule :

$$R_0^6 = \frac{9000 (\ln 10) \kappa^2 \Phi_D^0}{128 \pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

avec  $\kappa^2$  le facteur d'orientation,  $\Phi_D^0$  le rendement quantique du donneur sans transfert,  $n$  l'indice de réfraction du milieu,  $I_D(\lambda)$  le spectre de fluorescence du donneur normalisé et  $\varepsilon_A(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur

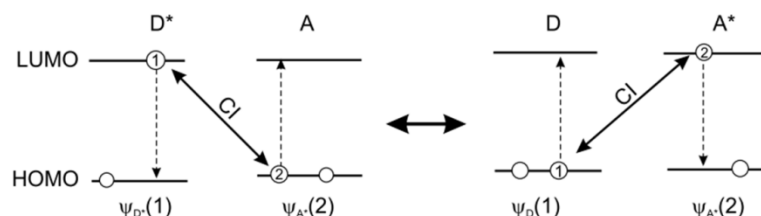


Figure 15 : Représentation schématique d'un transfert d'énergie selon le formalisme de Förster.

- Le **formalisme de Dexter** décrit un mécanisme quantique basé sur le recouvrement des orbitales moléculaires entre le donneur et l'accepteur. Il y a alors un échange de deux électrons entre le donneur excité et l'accepteur pour aboutir au transfert d'énergie. Il s'agit cette fois d'un mécanisme de courte distance.

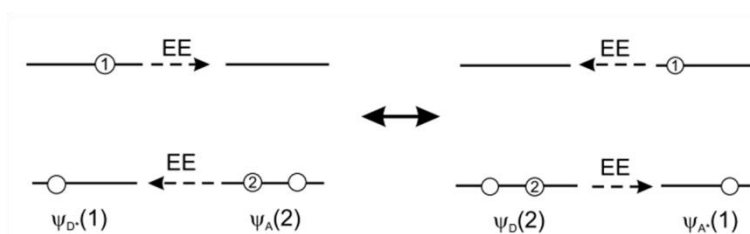


Figure 16 : Représentation schématique d'un transfert d'énergie selon le formalisme de Dexter par un mécanisme d'échange d'électrons.

### 1-6- Fluorescence à l'état solide

Lorsqu'un fluorophore se retrouve à l'état solide, que cela soit sous une forme cristallisée pure ou piégé dans une structure solide rigide, les études photophysiques montrent généralement des propriétés différentes de celles observées en solution. Par la réduction des distances intermoléculaires, les fluorophores ne peuvent plus être considérés comme isolés les uns des autres. L'établissement d'interactions faibles intermoléculaires conduit à une modification des propriétés de fluorescence : spectre différents, intensité de fluorescence diminuée ou exaltée, diminution de la durée de vie,...

#### 1-6-1- Interactions intermoléculaires : excimère, exciplexe et agrégats de type H et J

Un **excimère** est un dimère qui se forme entre une espèce M et cette même molécule à l'état excité M\*. Un **exciplexe** est, par opposition, formé de deux espèces différentes, dont une à l'état excité. Ces dimères ont souvent des propriétés spectroscopiques différentes, en émission. Ils sont généralement moins fluorescents que les monomères dont ils sont issus.

Les interactions engendrées par la collision entre M et M\* - interactions  $\pi$ - $\pi$ , liaisons hydrogènes - stabilisent le dimère en délocalisant l'état excité entre les deux espèces : l'excimère est moins 'énergétique' que le monomère. Lorsque l'excimère est fluorescent, l'émission est alors décalée vers le rouge par rapport à l'émission du monomère seul. L'exemple le plus célèbre est celui du pyrène (Figure 17) où il est possible d'observer à forte concentration l'apparition d'une bande d'émission à 490nm, lorsque le monomère n'émet lui qu'une faible fluorescence centrée sur 390nm<sup>7</sup>.

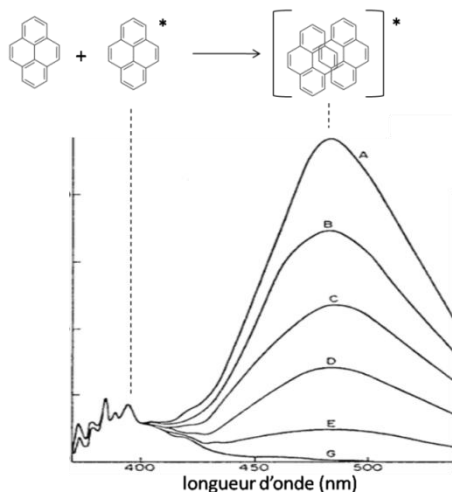


Figure 17 : Apparition de la bande d'émission de l'excimère du pyrène lorsque la concentration croît (de  $[G] = 10^{-4} M$  à  $[A] = 10^{-2} M$  dans le cyclohexane). Extrait de Birks et al.<sup>7</sup>.

La plupart du temps, l'excimère est toutefois moins fluorescent que le monomère et le passage à l'état concentré ou solide entraîne une extinction de la fluorescence par *quenching* de concentration.

<sup>7</sup> J. B. Birks, L. G. Christophorou, *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 401–410.

Une solution pour parer la formation de ces excimères consiste à ajouter des substituants encombrants au fluorophore afin d'éviter les interactions  $\pi$ - $\pi$  et maintenir une fluorescence à l'état solide<sup>8,9,10,11,12,13</sup>.

On appelle agrégat un assemblage ordonné de molécules possédant des propriétés optiques spécifiques<sup>14</sup>. La formation de ces espèces est dictée par l'établissement d'interactions faibles (Van der Waals, liaison H) à l'état fondamental (contrairement aux excimères et aux exciplexes évoqués précédemment où l'interaction n'a lieu qu'après excitation). Il est possible de traiter ces objets par la chimie quantique grâce à la théorie de l'exciton. L'exciton est traité par les équations de Schrödinger en considérant qu'il s'agit d'une combinaison linéaire des états parents  $\psi_1\psi_2^*$  et  $\psi_1^*\psi_2$  issus des monomères, avec une énergie d'interaction  $V_{12}$ . On aboutit à une levée de dégénérescence des niveaux excités initiaux avec l'apparition de deux bandes excitoniques  $E_+$  et  $E_-$  (Figure 18).

Les règles de sélections permettant, ou non, l'excitation de l'un ou l'autre état, dépendent des orientations relatives des moments dipolaires de transition des monomères  $M_1$  et  $M_2$ . Lorsque la transition autorisée vers l'état le plus haut en énergie (le déplacement de la bande d'absorption est hypsochrome), on parle d'**agrégat de type H**. La désexcitation non-radiative vers le niveau le plus bas en énergie de l'exciton fait des agrégats H des espèces peu ou non-émissives. Lorsque la transition autorisée va à l'état le plus bas en énergie (le déplacement de la bande d'absorption est bathochrome), on parle d'**agrégat de type J**. Le retour à l'état fondamental est alors souvent radiatif.

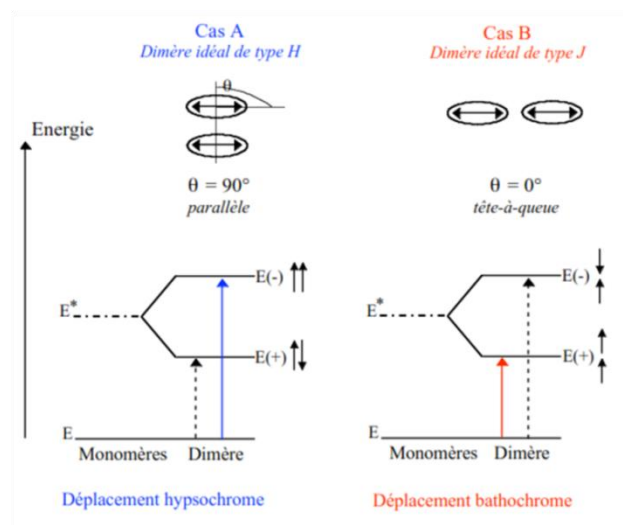


Figure 18 : Règles de sélection d'un dimère de type H et J. Extrait de Vu<sup>14</sup>

Le passage à un solide constitué d'une infinité de dimères conduit à une structure de bande continue entre les deux énergies extrêmes  $E_+$  et  $E_-$ .

<sup>8</sup> Y. Sonoda, Y. Shimoi, M. Goto, N. Tohnai, M. Kanesato, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 566–578.

<sup>9</sup> H. Langhals, R. Ismael, O. Yuruk, *Tetrahedron* **2000**, 56, 5435–5441.

<sup>10</sup> Y. Ooyama, K. Yoshida, *New J. Chem.* **2005**, 29, 1204.

<sup>11</sup> Y. Ooyama, T. Okamoto, T. Yamaguchi, T. Suzuki, A. Hayashi, K. Yoshida, *Chem. - Eur. J.* **2006**, 12, 7827–7838.

<sup>12</sup> S.-Y. Park, Y. Kubota, K. Funabiki, M. Shiro, M. Matsui, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 1131–1135.

<sup>13</sup> K. Shirai, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes Pigments* **1999**, 95–101.

<sup>14</sup> T.-T. Vu, Thèse de doctorat de l'ENS Cachan, **2011**.



Bien que certains des dimères décrits puissent être fluorescents, leur rendement quantique de fluorescence est souvent bien inférieur à celui du monomère. De plus, l'exciton est une entité délocalisée qui, à l'état solide, peut se retrouver captée par les défauts qui ne vont plus émettre. C'est le cas, par exemple, de la diimide N,N-dicyclohexyl-1,7-dibromo-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylique. Lorsque la précipitation est induite par passage d'un bon à un mauvais solvant (ajout croissant d'eau), la molécule devient non-fluorescente (Figure 19)<sup>15</sup>.

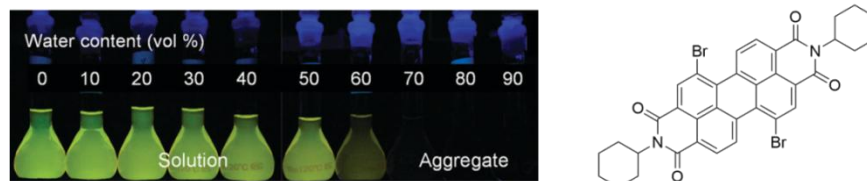


Figure 19 : Extinction de la fluorescence induite par la précipitation du fluorophore dans un mauvais solvant (ratio eau:THF croissant). Extrait de Hong et al.<sup>15</sup>

### 1-6-2- Effet de confinement et rigidification

De manière générale, l'existence de degrés de liberté au sein d'une molécule, comme les rotations autour d'une liaison ou les vibrations, va favoriser les désexcitations non-radiatives et affecter le rendement quantique d'un fluorophore. Le vert malachite est par exemple peu fluorescent, et son rendement quantique très dépendant du solvant dans lequel il est solubilisé, et ce à cause des libres rotations des cycles benzéniques. Lorsque sa structure est rigidifiée par l'ajout d'un oxygène pontant, les molécules deviennent plus fluorescentes : il s'agit des rhodamines (Figure 20). Au sein même des rhodamines, une rigidification plus importante par incorporation des azotes dans un cycle julolidine – *i.e.* en passant de la rhodamine B à la rhodamine 101 – permet d'augmenter encore le rendement quantique.

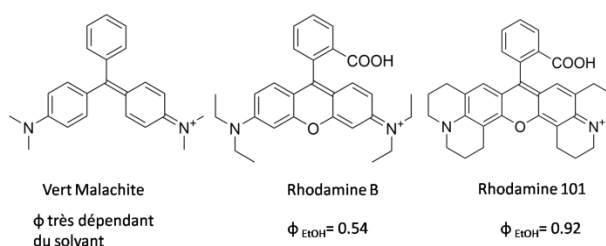


Figure 20 : Rendement quantique de différents fluorophores et illustration du principe de rigidification.

Le passage à un environnement confiné, à l'état solide ou à une forme agrégée induit souvent une réduction des degrés de liberté. Les molécules se figent dans des conformations définies et rigides. Le vert malachite devient ainsi très fluorescent lorsqu'il est capté par un aptamère (oligomère capable de coordonner un ligand spécifique) et bloqué dans le site de fixation<sup>16</sup>. La dépendance de la fluorescence au milieu qui l'entoure est à l'origine de l'utilisation des certains fluorophores comme rotors moléculaires.

<sup>15</sup> Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5361.

<sup>16</sup> J. R. Babendure, S. R. Adams, R. Y. Tsien, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14716–14717.

La variation de l'intensité de leur fluorescence selon la viscosité permet par exemple de sonder localement les propriétés d'un polymère.

Le même phénomène peut apparaître dans un fluorophore pur à l'état solide. On parle alors de 'fluorescence induite par l'agrégation' ('Aggregation-Induced Emission' – AIE). Wu *et al.* ont ainsi synthétisé la 1,2,3,8,8a-pentaphenyl-8,8a-dihydrocyclopenta[a]indene présentant un grand nombre de rotations internes entre le cœur et les substituants benzéniques<sup>17</sup>. En solution, le composé ne présente que peu de fluorescence mais celle-ci est exacerbée lorsque les molécules s'agrègent, soit par ajout croissant d'un mauvais solvant (l'eau) (Figure 21), soit sous forme de cristaux.

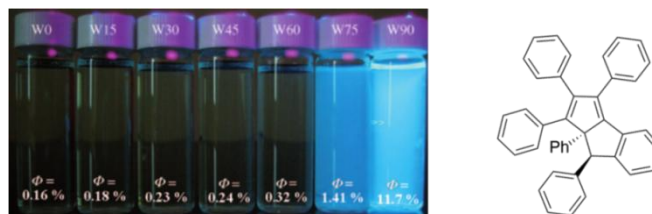


Figure 21 : Emission de fluorescence induit par l'agrégation d'un fluorophore en fonction du ratio (croissant) eau:THF, lié à la rigidification du fluorophore. Extrait de Wu *et al.*<sup>17</sup>

La forme figée peut de plus favoriser les conformations coplanaires au détriment de structures plus 'tordues'. Le degré de conjugaison est alors plus grand, ce qui engendre une fluorescence là-encore exaltée. Luo *et al.* ont synthétisé un dérivé du silol, le 1-méthyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole, dont le rendement quantique est très faible en solution mais qui croît lorsque l'agrégation est induite par l'ajout croissant d'eau<sup>18</sup> (Figure 22). Le décalage vers le rouge de la bande d'absorption des nano-agrégats par rapport à la forme en solution laisse les auteurs penser que la conjugaison s'est étendue à la faveur de la planarisation induite par la rigidification.

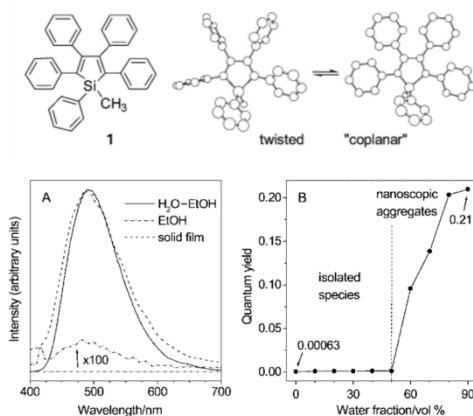


Figure 22 : Emission de fluorescence induite par l'agrégation d'un fluorophore en fonction du ratio (croissant) eau:THF, lié à la planarisation du fluorophore et l'extension de la conjugaison. Extrait de Luo *et al.*<sup>18</sup>

<sup>17</sup> Y.-T. Wu, M.-Y. Kuo, Y.-T. Chang, C.-C. Shin, T.-C. Wu, C.-C. Tai, T.-H. Cheng, W.-S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9891–9894.

<sup>18</sup> J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, B. Z. Tang, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2001**, 1740–1741.

## 2 – Dérivés de tétrazine : synthèses et propriétés

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons aux fluorophores dérivés de la tétrazine. Les tétrazines, si elles sont connues depuis maintenant plus d'un siècle, ont connu un fort regain d'intérêt au cours des deux dernières décennies. Elles sont basées sur un cœur aromatique construit à partir de quatre atomes d'azote et deux atomes de carbone. Des trois isomères possibles, la tétrazine symétrique, la 1,2,4,5-tétrazine (ou s-tétrazine) (Figure 23), est de loin la plus étudiée.

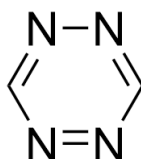


Figure 23 : s-tétrazine.

Ses domaines d'utilisation s'étendent de la synthèse totale en chimie organique (réaction de Diels-Alder), à la conception de matériaux énergétiques (conception d'explosifs) en passant par la chimie de coordination. De nouveaux potentiels d'application ont récemment émergé, avec la synthèse de nouveaux dérivés fluorescents et électroactifs : détection, affichage, photovoltaïque<sup>19</sup>.

### 2-1- Voies de synthèse

- Synthèse de Pinner

La première synthèse de tétrazine a été reportée à la fin XIXe siècle par Pinner<sup>20</sup>. Elle consiste en la formation du cycle dihydrotétrazine à partir d'hydrazine et d'un nitrile, puis en l'oxydation de la dihydrotétrazine en tétrazine par différentes méthodes (Figure 24). L'oxydation étant relativement aisée, une large gamme de méthodes est possible (péroxyde d'hydrogène ou acide nitreux par exemple). La méthode a depuis lors été optimisée en ajoutant au milieu réactionnel du soufre<sup>21</sup> ou des sels métalliques<sup>22</sup>. Elle permet alors d'obtenir des tétrazines substituées par des liens carbone-carbone, et ce avec des rendements importants (jusqu'à 80%).

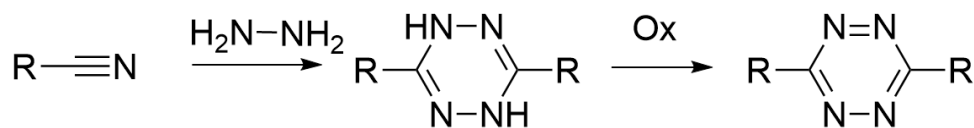


Figure 24 : Synthèse de Pinner.

<sup>19</sup> G. Clavier, P. Audebert, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3299–3314.

<sup>20</sup> A. Pinner, *Chem Ber* **1897**, 30, 1871.

<sup>21</sup> N. O. Abdel, M. A. Kira, M. N. Tolba, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3871–3872.

<sup>22</sup> J. Yang, M. R. Karver, W. Li, S. Sahu, N. K. Devaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5222–5225.

C'est actuellement la voie la plus utilisée pour obtenir des tétrazines, qui seront forcément symétriquement substituées ou en mélange statistique (avec deux nitriles différents). Toutefois, cette voie de synthèse ne conduit à un bon rendement qu'avec des nitriles aromatiques peu encombrés, le rendement chutant avec l'encombrement, et s'avérant nul pour les nitriles aliphatiques, à moins d'effectuer la réaction en présence d'un catalyseur métallique<sup>22</sup>.

- Synthèse de Stollé

Une alternative à la synthèse de Pinner a été proposée par Stollé afin d'obtenir des dihydrotétrazines substituées dissymétriquement en partant de deux chlorures d'acyle différents, toujours en présence d'hydrazine<sup>23</sup> (Figure 25).

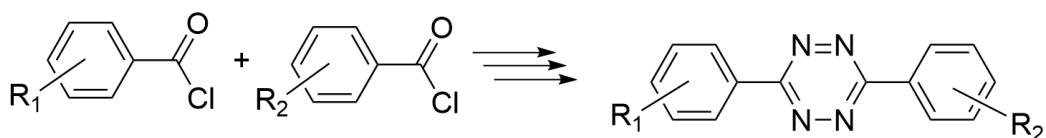


Figure 25 : Synthèse de Stollé.

- Substitutions nucléophiles aromatiques

La troisième voie est basée sur des **substitutions nucléophiles aromatiques** à partir de deux synthons possédant un bon groupe nucléofuge ou électroattracteur : la 3,6-bis(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-s-tétrazine et la dichlorotétrazine.

En 1991, Hiskey *et al.* ont synthétisé la 3,6-bis(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-s-tétrazine, appelée dans la suite du manuscrit la 'tétrazine de Hiskey', à partir de la guaninide et d'hydrazine, et ont optimisé le procédé afin d'obtenir de bons rendements à l'échelle multigramme<sup>24</sup>. Les pyrazoles de cette tétrazine constituent de bons groupements nucléofuges, qui vont faciliter l'attaque de réactifs nucléophiles sur le cœur tétrazine, déjà naturellement électro-déficient<sup>25</sup>.

Chavez *et al.* ont ensuite utilisé cette même tétrazine comme réactif afin d'obtenir la dichlorotétrazine<sup>26,27</sup>. La synthèse se compose d'une première substitution par une hydrazine, elle-même remplacée par un chlore grâce à l'ajout d'agent chlorant (Figure 26). L'auteur proposait dans son article l'utilisation de dichlore gazeux, mais Helm *et al.* ont mis au point une méthode plus simple à mettre en oeuvre à partir d'acide trichloroisocyanurique<sup>28</sup>.

<sup>23</sup> R. Stollé, *J Für Prakt Chem* **1906**, 73, 277–287.

<sup>24</sup> M. D. Coburn, G. A. Buntain, B. W. Harris, M. A. Hiskey, K.-Y. Lee, D. G. Ott, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 2049–2050.

<sup>25</sup> A. Kotschy, Z. Novák, B. Bostai, M. Csékei, K. Lörincz, *HETEROCYCLES* **2003**, 60, 2653.

<sup>26</sup> D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, 35, 1329–1332.

<sup>27</sup> D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Energ. Mater.* **1999**, 17, 357–377.

<sup>28</sup> M. D. Helm, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 4278.

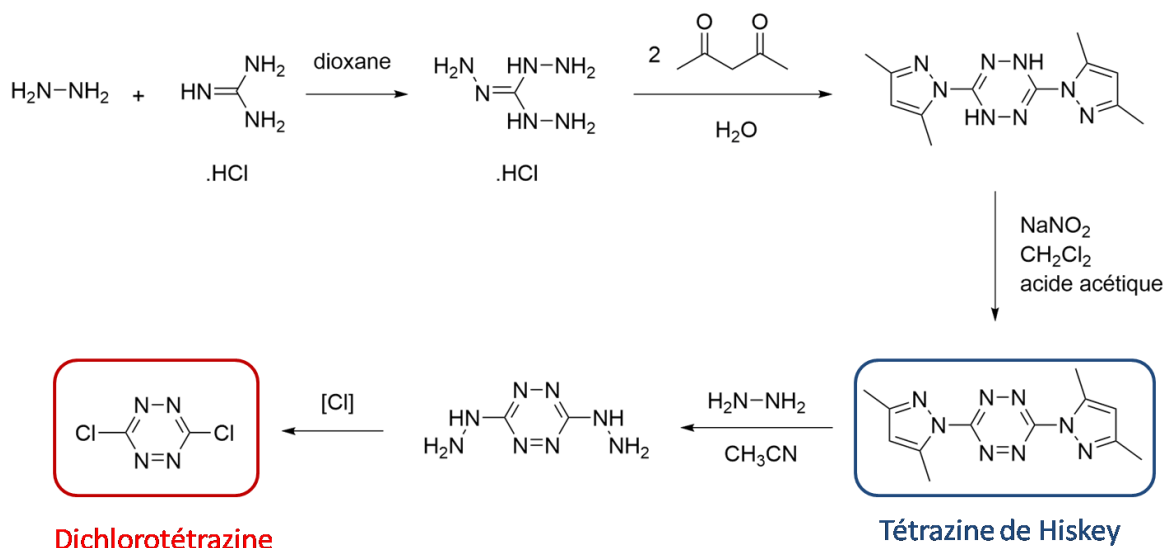


Figure 26 : Schéma de synthèse de la dichlorotétrazine, en passant par la tétrazine de Hiskey.

Par ses deux groupements fortement électroattracteurs, la dichlorotétrazine se présente comme un synthon de choix pour la substitution nucléophile aromatique, afin d'obtenir des tétrazine mono ou di-substituées par des liens C-O, C-S ou C-N<sup>25</sup>, voire C-C<sup>29</sup>. A partir de ces deux synthons, une large gamme de tétrazines symétriquement ou dissymétriquement substituées a pu être synthétisée, par des substitutions par des thiols, des amines ou des alcools.

La substitution par les thiols s'effectue relativement facilement sur la tétrazine de Hiskey<sup>30</sup> ou la dichlorotétrazine<sup>31,32,33</sup> en présence d'une base (triéthylamine par exemple). L'efficacité des substitutions est telle qu'il est parfois difficile d'obtenir le produit monosubstitué et la réaction conduit souvent à la tétrazine disubstituée comme produit majoritaire.

A l'inverse, si la mono-substitution par un lien azote (amine ou hétérocycle azoté) est tout aussi aisée, l'obtention de la deuxième substitution nécessite de durcir un peu les conditions (chauffage à reflux et emploi de base)<sup>34,35</sup>.

<sup>29</sup> Q. Zhou, P. Audebert, G. Clavier, F. Miomandre, J. Tang, *RSC Adv.* **2014**, 4, 7193.

<sup>30</sup> S. G. Tolshchina, R. I. Ishmetova, N. K. Ignatenko, A. V. Korotina, I. N. Ganebnykh, V. A. Ol'shevskaya, V. N. Kalinin, G. L. Rusinov, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 60, 985–991.

<sup>31</sup> M. J. Tucker, J. R. Courter, J. Chen, O. Atasoylu, A. B. Smith, R. M. Hochstrasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3612–3616.

<sup>32</sup> Y.-H. Gong, P. Audebert, G. Clavier, F. Miomandre, J. Tang, S. Badré, R. Méallet-Renault, E. Naidus, *New J. Chem.* **2008**, 32, 1235.

<sup>33</sup> Y.-H. Gong, F. Miomandre, R. Méallet-Renault, S. Badré, L. Galmiche, J. Tang, P. Audebert, G. Clavier, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 6121–6128.

<sup>34</sup> G. L. Rusinov, N. I. Latosh, I. N. Ganebnykh, R. I. Ishmetova, N. K. Ignatenko, O. N. Chupakhin, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, 42, 757–765.

La substitution par des alcools s'avère de même plus délicate et des travaux d'optimisation ont été menés au sein du PPSM<sup>36,32</sup>. La réactivité doit nécessairement être activée par l'emploi d'une base. L'utilisation de la collidine (2,4,6-triméthylpyridine) s'est avérée la plus efficace, et ce grâce à son encombrement qui lui interdit d'attaquer le cycle tétrazine. Le chauffage du milieu réactionnel, à reflux voire en tube sous pression, est aussi nécessaire. Ces procédés permettent d'obtenir les tétrazines monosubstituées avec de bon rendement (jusqu'à 90%) et disubstituées avec des rendements acceptables (jusqu'à 60%). Il est aussi possible en choisissant judicieusement ces conditions de synthèse de substituer la tétrazine par deux groupements (thiol, alcool, amine) différents (Figure 27). Récemment Rao *et al.* ont publié des synthèses utilisant avec succès la DMAP (4-diméthylaminopyridine) pour substituer la dichlorotétrazine par un ou deux alcools<sup>37</sup>.

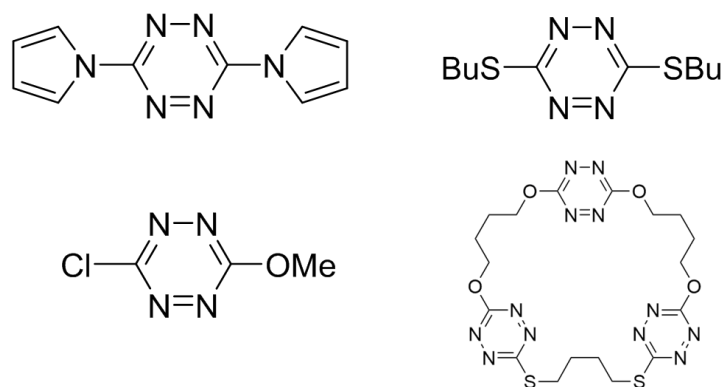


Figure 27 : Exemple de tétrazines obtenues par substitutions nucléophiles aromatiques sur la tétrazine de Hiskey ou la dichlorotétrazine<sup>32,33</sup>.

## 2-2- Structure électronique : propriétés redox et de luminescence

- Propriétés redox

La tétrazine présente une LUMO  $\pi^*$  très basse en énergie, ce qui en fait une espèce très électro-déficitare et facilement réduite (le potentiel se situe généralement entre -0,5 et -1,3V, vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). Audebert *et al.* ont montré que cette réduction, en milieu organique, conduisait à un radical anion stable, et était donc parfaitement réversible (Figure 28)<sup>38</sup>. La seconde réduction produisant le di-anion se révèle être instable et non-réversible (au sens électrochimique). Dans les milieux protiques, la grande basicité de cet anion entraîne en effet des réactions avec les traces de protons. Toutefois, le produit ainsi formé peut s'oxyder afin de former à nouveau la tétrazine de départ.

<sup>35</sup> E. Jullien-Macchi, C. Allain, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, L. Galmiche, J.-F. Audibert, M. Berhe Desta, R. B. Pansu, P. Audebert, *New J. Chem.* **2014**, 38, 3401.

<sup>36</sup> P. Audebert, F. Miomandre, G. Clavier, M.-C. Vernières, S. Badré, R. Méallet-Renault, *Chem. - Eur. J.* **2005**, 11, 5667–5673.

<sup>37</sup> B. Venkateswara Rao, S. Dhokale, P. R. Rajamohanam, S. Hotha, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10808.

<sup>38</sup> P. Audebert, *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 144–147.

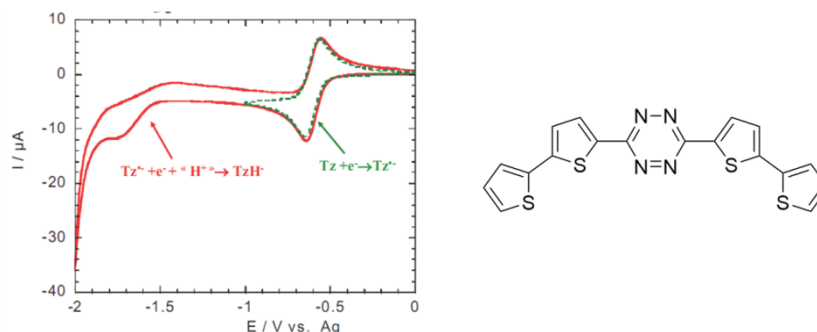


Figure 28 : Voltamétrie cyclique d'un dérivé de la tétrazine montrant la première réduction réversible (en vert) et la production du di-anion non-réversible (en rouge). Extrait de Clavier et al.<sup>19</sup>

- Fluorescence

Une tétrazine possède généralement deux bandes caractéristiques d'absorption entre 300 nm et 550 nm. L'une correspond à la **transition  $\pi \rightarrow \pi^*$**  dans l'UV, dont la longueur d'onde dépend fortement des substituants de la tétrazine et l'autre dans le visible à la **transition  $n \rightarrow \pi^*$** , moins intense et très peu sensible à la nature des substituants.

Certaines tétrazines présentent de plus des propriétés remarquables de fluorescence à longue durée de vie et à bon rendement quantique. Il s'agit principalement de celles substituées via un hétéroatome (chlore, oxygène, soufre), tandis les substituants aromatiques ou azotés n'induisent pas de fluorescence. Gong *et al.* ont étudié une large gamme de tétrazines afin de décrypter cette discrimination. A travers un travail de simulation, ils ont étudié l'influence du substituant sur la nature de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), qui peut être de type  $n$  ou  $\pi$ <sup>33</sup>. Or, la fluorescence de la tétrazine dépend de la symétrie de la HOMO : celle de l'orbitale  $n$  est compatible avec une émission de fluorescence tandis que celle de l'orbitale  $\pi$  ne l'est pas. Lorsque le substituant a un effet mésomère-donneur (amine ou aromatique), les orbitales  $\pi$  du substituant et de la tétrazine se mélangent pour former une HOMO de type  $\pi$  (Figure 29 gauche): la fluorescence n'a pas lieu. A l'inverse, les substituants moins électro-donneurs - voire électro-attracteurs (halogène, alcool ou thiol), ne se mélangent pas avec les orbitales du cœur tétrazine et l'orbitale  $n$  devient alors la HOMO (Figure 29 droite): la fluorescence est alors possible.

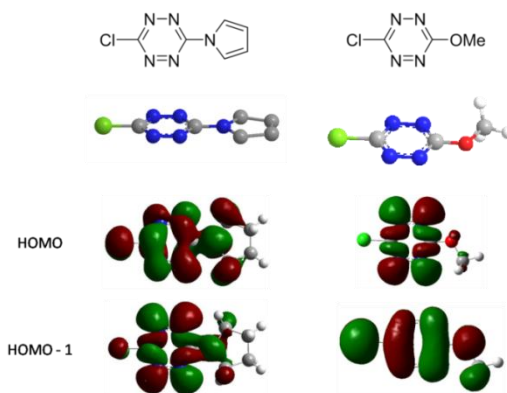


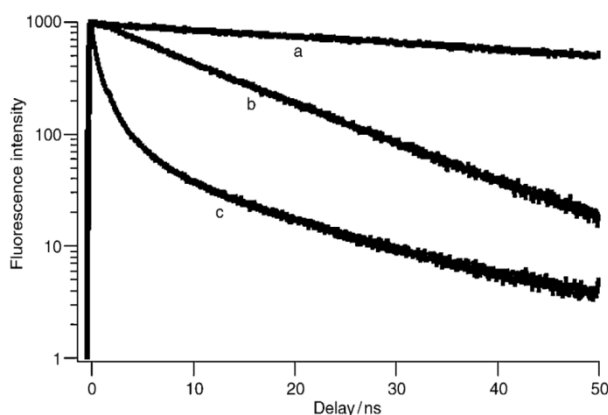
Figure 29: Orbitale HOMO et HOMO-1 de deux tétrazines : l'une non-fluorescente (à gauche) et l'autre fluorescente (à droite).

Le rendement quantique et le temps de vie de fluorescence dépendent aussi des substituants (Tableau 2). La transition  $\pi^* \rightarrow n$  responsable de la fluorescence présentant des interdictions liées à la différence de symétrie des deux orbitales, les temps de vie, de l'ordre de plusieurs dizaines de nanosecondes, sont relativement longs pour des composés organiques. La chlorométhoxytétrazine présente à ce jour des meilleures performances dans ce domaine avec un rendement quantique de 0,38 et un temps de vie de fluorescence de 160 ns dans le dichlorométhane.

**Tableau 2 : Influence des substituants de la tétrazine sur ses propriétés de fluorescence dans le dichlorométhane. Extrait de Gong et al.<sup>32</sup>**

Substituant 1	Substituant 2	$\phi_{\text{fluo}}$	$\tau_{\text{fluo}}$ (ns)
Cl	Cl	0,14	58
Cl	OMe	0,38	160
OMe	OMe	0,11	49
Sme	SMe	-	-
S-n-butyl	S-n-butyl	$9 \cdot 10^{-4}$	<1,17>
pyrrolidin-1-yl	pyrrolidin-1-yl	-	-
Phényl	phenyl	-	-

Des études sur un cristal de 1,4 bis(chloro-s-tetrazinyloxo)butane ont aussi été menées afin de comparer les propriétés d'une tétrazine en solution et à l'état solide (Figure 30)<sup>36</sup>. Le temps de vie de fluorescence de la tétrazine au cœur du cristal peut, tout comme en solution, être modélisé par un déclin monoexponentiel, avec un temps de vie de 12,6 ns. Le temps de vie est donc réduit par rapport à cette même molécule en solution (144 ns), mais un comportement fluorescent est tout de même maintenu. Cela peut être attribué aux interactions relativement faibles qui existent entre les tétrazines (ce qui explique aussi sans doute le déclin monoexponentiel, caractéristique d'un seul type de population). Il existe de plus une différence lorsque la fluorescence est observée sur les bords du cristal, où cette fois le déclin devient multiexponentiel et plus rapide. Ceci peut être expliqué par la présence de défauts en surface qui agissent comme des sites de *quenching* pour l'énergie délocalisée.



**Figure 30 : Déclin de fluorescence d'une tétrazine en solution (courbe a) et cristallisée (courbe b au centre du cristal et courbe c sur les bords de celui-ci). Extrait de Audebert et al.<sup>36</sup>**



- Transfert d'électron photo-induit

Le travail de Gong *et al.* a aussi montré que le caractère très oxydant du niveau  $\pi^*$  entraînait une grande sensibilité à l'environnement extérieur<sup>32</sup>. En effet, la présence de molécules riches en électrons dans le milieu pouvait jouer le rôle d'inhibiteur de fluorescence ('*quencher*' en anglais) en entraînant une **désexcitation non-radiative**. Il a été ainsi démontré que les molécules à haute densité électronique (i.e. à faible potentiel d'oxydation) pouvaient éteindre plus rapidement la fluorescence que leurs homologues à plus haut potentiel.

Une corrélation a pu alors être établie entre la constante de Stern-Volmer du *quenching* et le potentiel redox de certains polluants via l'équation de Rehm-Weller (Figure 31).

En utilisant la relation:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \log(K_{SV})$$

et en traçant alors en échelle logarithmique :

$$\log(K_{SV}) = f(E(D/D^+))$$

on trouve une droite de pente négative avec le potentiel redox du *quencher*, confirmant ainsi l'hypothèse d'une réaction de transfert d'électrons photo-induite (par ailleurs non limitée par la diffusion mais par la vitesse de réaction).

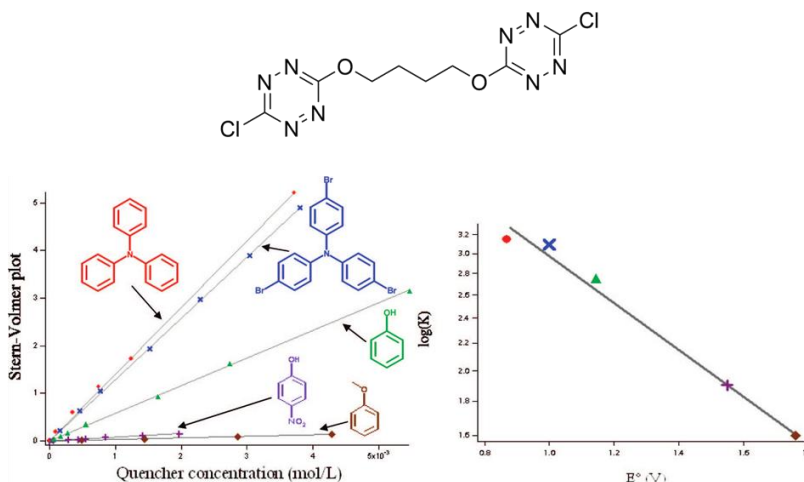


Figure 31: A droite, graphe de Stern-Volmer de la tétrazine pour différentes molécules riches en électrons. A gauche, tracé de Rehm-Weller pour ces mêmes quenchers. Extrait de Audebert *et al.*<sup>36</sup>

La détection de molécules à potentiel redox plus élevé (benzène, toluène) nécessite donc la conception de tétrazines plus appauvries en électron. Jullien-Macchi *et al.* ont synthétisé des dérivés cationiques de tétrazine substitués par des imidazoles ou benzimidazoles<sup>35</sup> présentant des potentiels redox particulièrement élevés (jusqu'à 2,12V, dans l'état excité). La détection de benzène par *quenching* de la fluorescence a alors été observé. Dans les cas les plus énergétiquement favorables, l'efficacité du

quenching n'est alors plus limitée par la thermodynamique (différence de potentiel redox) mais par la diffusion des espèces (Figure 32).

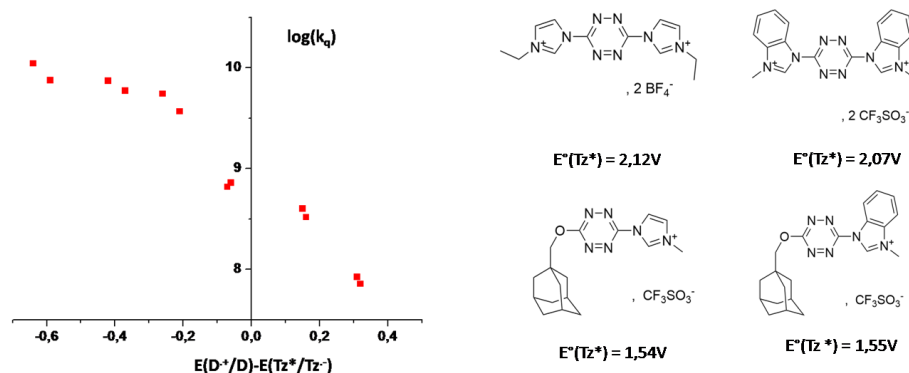


Figure 32 : Constante de vitesse de la réaction photo-induite en fonction de la différence de potentiel entre différentes tétrazines (à droite) et différents quenchers (benzène, toluène, m-xylène, styrène).

## 2-3- Applications

- Matériau énergétique

Le cœur tétrazine constitue une molécule de choix pour l'élaboration de matériaux énergétiques (Figure 33). Les molécules à haute teneur en azote constituent en effet une alternative intéressante aux explosifs carbonés classiques, puisqu'une grande quantité de gaz  $N_2$  peut être libérée lors de la combustion, tout en ménageant la balance d'oxygène. Rares étant les structures à multiples liaisons azotes stables, de nombreux dérivés de la tétrazine ont été synthétisés pour exploiter son haut ratio azote/carbone intrinsèque. L'équipe de Hiskey a notamment beaucoup travaillé sur le sujet en synthétisant la tétrazine avec divers substituants azotés<sup>39,40,41</sup> (molécule neutre ou sels) afin d'étudier leurs potentiels explosifs et leur réactivité (qui la rend parfois impossible à manipuler en pratique). Toutefois, lorsque les substituants sont majoritairement carbonés la molécule se révèle beaucoup plus stable et ne présente plus de tel(le)s utilisations/dangers. Dans nos travaux, nous ne nous intéresserons qu'à la synthèse de tétrazines stables, dans la perspectives des les utiliser dans la conception de matériaux.

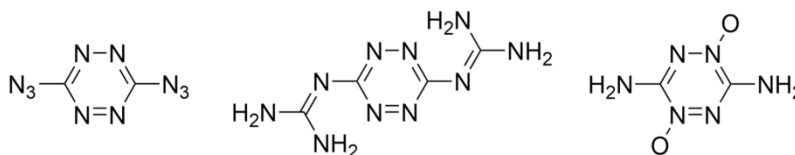


Figure 33 : Exemple de dérivés de tétrazine à fort pouvoir détonnant utilisés dans la conception d'explosifs.

<sup>39</sup> D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Energ. Mater.* **1999**, 17, 357–377.

<sup>40</sup> D. E. Chavez, M. A. Hiskey, R. D. Gilardi, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2889–2891.

<sup>41</sup> D. E. Chavez, M. A. Hiskey, D. L. Naud, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, 29, 209–215.

- Réaction de Diels-Alder en demande inverse

A l'heure actuelle, c'est surtout le caractère électro-déficient qui est retenu comme la propriété la plus remarquable des tétrazines. La possibilité d'effectuer des **réactions de Diels-Alder en demande inverse**, a été démontrée pour la première fois par Carboni et *al.* en 1956<sup>42</sup>. Cette réaction produit un bicyclic ponté intermédiaire instable, qui évolue par réaction de rétro Diels-Alder vers des pyridazines par libération de N<sub>2</sub> et aromatisation (Figure 34). A partir de diénophiles enrichis en électrons tels que des dérivés styrènes, des butadiènes ou des acétylènes, et des tétrazines comme diène, des dérivés pyridazines sont obtenus avec un bon rendement, et un apport en énergie très faible.

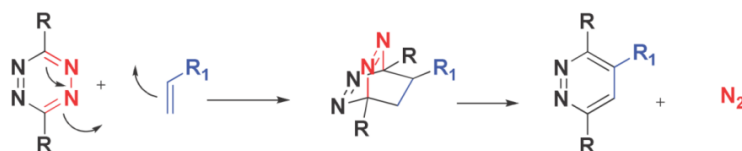


Figure 34 : Réaction de Diels-Alder en demande inverse initiée par une tétrazine.

Depuis, une large gamme de pyridazines a pu être synthétisée<sup>43</sup>, elles-mêmes impliquées dans la synthèse totale de produits naturels. On peut ainsi citer la synthèse d'anticancéreux basés sur le cœur phthalazine époxyde ou sur un cœur psolarène<sup>44</sup> (Figure 35). Cette réactivité a aussi beaucoup été utilisée depuis lors pour le marquage biologique pour l'imagerie cellulaire<sup>45</sup>.

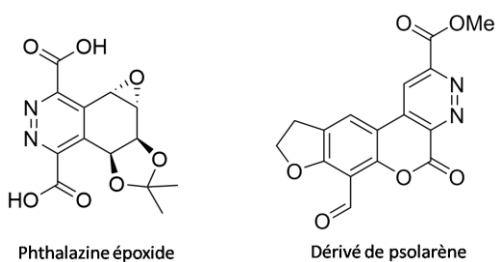


Figure 35 : Exemple de molécules dont la synthèse totale inclut une réaction de Diels-Alder sur un dérivé de tétrazine.

- Matériau pour le photovoltaïque et l'électronique organique

Le caractère électro-déficient de la tétrazine a récemment été utilisé pour concevoir des polymères pouvant être impliqués dans des cellules photovoltaïques. La grande affinité de la tétrazine pour les électrons permet en effet de les employer comme porteur de trou au sein d'un copolymère conducteur type donneur-accepteur. Ainsi, Li et *al.* ont synthétisé un copolymère conjugué à base de cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophène (CPDT) et de dithiényltétrazine (Figure 36) ayant une large couverture spectrale et un gap de 1,86 eV<sup>46</sup>.

<sup>42</sup> R. A. Carboni, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4342–4346.

<sup>43</sup> A. M. Prokhorov, D. N. Kozhevnikov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 48, 1153–1176.

<sup>44</sup> J. C. González-Gómez, L. Santana, E. Uriarte, *Tetrahedron* **2005**, 61, 4805–4810.

<sup>45</sup> N. K. Devaraj, R. Weissleder, S. A. Hilderbrand, *Bioconjug. Chem.* **2008**, 19, 2297–2299.

<sup>46</sup> Z. Li, J. Ding, N. Song, J. Lu, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13160–13161.

Le taux d'efficacité de ce polymère incorporé dans un dispositif type cellule solaire est alors estimé à 5,4%. La tétrazine a aussi été utilisée dans la conception d'un transistor organique de type n<sup>47</sup>.

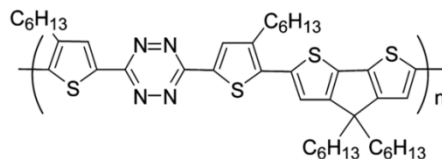


Figure 36 : Polymère conjugué à base de tétrazine pour des applications dans le photovoltaïque.

- Fluorescence

La **fluorescence** des tétrazines commence aussi à être utilisée dans l'**imagerie** et la **détection**. Malinge *et al* ont synthétisé des nanoparticules de silices fonctionnalisées par des tétrazines<sup>48</sup> ou confonctionnalisées par des naphthalimides et des tétrazines<sup>49</sup>. Les premières présentent une fluorescence jaune qui peut être éteinte par la présence d'amines (triphenylamine ou diphenylamine) (Figure 37).

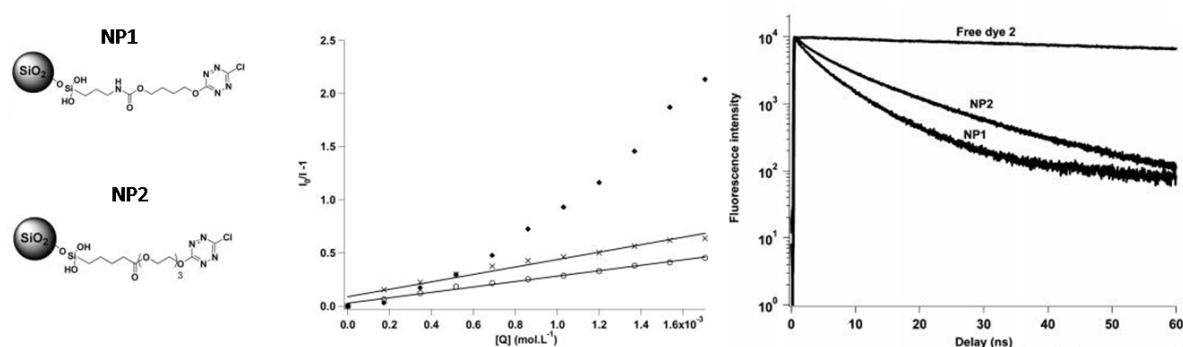


Figure 37 : A gauche : Nanoparticules de silice fonctionnalisées en surface par deux types de tétrazines (NP1 et NP2). Au centre : quenching de la fluorescence de NP2 par différentes amines. A droite : déclins de fluorescence des deux types de nanoparticules, comparés à la tétrazine seule en solution. Extrait de Malinge *et al*<sup>48</sup>.

Les deuxièmes combinent les émissions du naphthalimide (bleu), d'excimères formé par deux naphthalimides (vert) et de la tétrazine (jaune) pour former un système de fluorescence blanche (Figure 38-gauche). Des monomères de cyanoacrylate ont aussi été mélangés avec une tétrazine fluorescente afin de concevoir un système de révélation d'empreinte digitale sous UV<sup>50</sup> (Figure 38 droite).

<sup>47</sup> D. K. Hwang, R. R. Dasari, M. Fenoll, V. Alain-Rizzo, A. Dindar, J. W. Shim, N. Deb, C. Fuentes-Hernandez, S. Barlow, D. G. Bucknall, P. Audebert, S. R. Marder, B. Kippelen, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 4445–4450.

<sup>48</sup> J. Malinge, C. Allain, L. Galmiche, F. Miomandre, P. Audebert, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4599–4605.

<sup>49</sup> J. Malinge, C. Allain, A. Brosseau, P. Audebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8534–8537.

<sup>50</sup> C. Prete, L. Galmiche, F.-G. Quenum-Possy-Berry, C. Allain, N. Thiburce, T. Colard, *Forensic Sci. Int.* **2013**, 233, 104–112.



Figure 38 : A gauche : fluorescence de nanoparticules greffées naphtalimide seul (NPO), tétrazine seule (Tz) et co-greffée naphtalimide + tétrazine (NPC). Extrait de Malinge et al.<sup>49</sup>; A droite : empreinte digitale révélée par le système Lumicyano. Extrait de Prete et al.<sup>50</sup>

- Electrofluorochromisme

L'électrofluorochromisme correspond à la modulation de la fluorescence de manière électrochimique, *i.e.* par application d'un potentiel. Ce phénomène, qui a émergé assez récemment, peut être utilisé dans les domaines de l'affichage ou de capteurs sensibles et sélectifs en bioanalyse<sup>51</sup>.

La tétrazine étant fluorescente, et son radical anion ne l'étant pas, celle-ci se trouve être un candidat de choix pour l'étude de l'électrofluorochromisme. Ainsi, Kim *et al.* ont conçu un dispositif dans lequel une tétrazine est dispersée dans un électrolyte gel<sup>52</sup>. La fluorescence est alors contrôlable via le potentiel appliqué au polymère (Figure 39 gauche). De même, Seo *et al.* ont réalisé un dispositif incorporant un mélange de naphtalimide-tétrazine (fluorescence jaune) et de naphtalimide (fluorescence bleue, qui peut être commuté à un autre potentiel). Ils obtiennent ainsi un dispositif à trois états présentant, entre autres, une fluorescence blanche (Figure 39 droite)<sup>53</sup>.

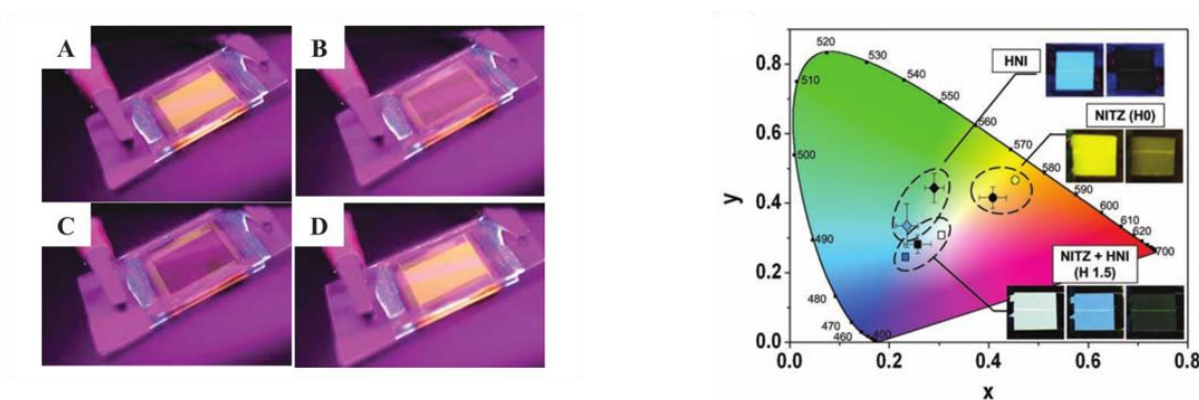


Figure 39 : A gauche : Fenêtre électrofluorochrome réalisée à partir d'un polymère conducteur incorporant une tétrazine. Extrait de Kim et al.<sup>52</sup>. A droite : polymère électrofluorochrome à trois états incorporant une tétrazine et une naphtalimide. Extrait de Seo et al.<sup>53</sup>

<sup>51</sup> P. Audebert, F. Miomandre, *Chem Sci* **2013**, 4, 575–584.

<sup>52</sup> Y. Kim, E. Kim, G. Clavier, P. Audebert, *Chem. Commun.* **2006**, 3612.

<sup>53</sup> S. Seo, Y. Kim, Q. Zhou, G. Clavier, P. Audebert, E. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 3556–3561.

## 2-4- Chimie de coordination

Le caractère électro-déficitaire de la tétrazine rend difficile son utilisation dans la chimie de coordination. La délocalisation électronique entraîne une faible basicité des atomes d'azote. Toutefois, des modes de complexations par un ou plus souvent deux azotes du cycle ont déjà été reportés conduisant notamment à des complexes dinucléaires de fer ou des chaînes infinies de phtalocyanine ferreux<sup>54</sup>. Ces derniers présentent entre autres des propriétés de conduction intéressantes grâce, encore une fois, à la forte affinité aux électrons et la bonne stabilité du radical anion de la tétrazine.

Dans la grande majorité des cas, les recherches en chimie de coordination utilisent les dérivés de pyridyltétrazine dans leur synthèse (Figure 40). A partir de nombreux métaux (Cu, Ru, Ag, Zn, Ni,...) des complexes mononucléaires et/ou homodinuéaires ont été obtenus<sup>55</sup>. Des structures étendues type polymère de coordination ont aussi pu être synthétisées, mais seront détaillées dans la partie 5.

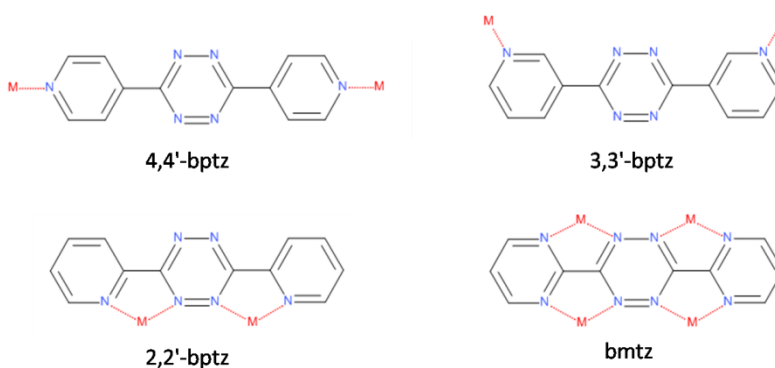


Figure 40 : Exemples de tétrazines utilisées en chimie de coordination.

Dans le cas des composés dinucléaires où les métaux sont coordonnés via un azote de la tétrazine (avec la 2,2'-bptz ou la bmtz), le couplage fort entre les centres métalliques par la tétrazine permet d'avoir des oxydations successives bien séparées, avec un large domaine d'existence et de stabilité de l'espèce à valence mixte<sup>56,57</sup>.

<sup>54</sup> O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 784–785.

<sup>55</sup> W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 127–139.

<sup>56</sup> J. Poppe, M. Moscherosch, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2640–2643.

<sup>57</sup> M. Glöckle, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3072–3074.

### 3- Metal-Organic Framework

#### 3-1- Présentation

Les polymères de coordination poreux, ou Metal Organic Frameworks (MOFs) sont une nouvelle classe de solides développés principalement depuis une vingtaine d'années. Ils sont composés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques via des interactions iano-covalentes fortes, définissant une structure tridimensionnelle cristallisée (Figure 41). La taille et la géométrie des unités inorganiques, celles des ligands, la coordination de chacun et les conditions de synthèse influencent la structure pour donner des solides, denses ou poreux, et déterminer la forme et la taille de ces pores. Leur chimie repose donc sur des notions empruntées à la chimie de coordination, à la chimie organique et à la chimie du solide<sup>58</sup>.

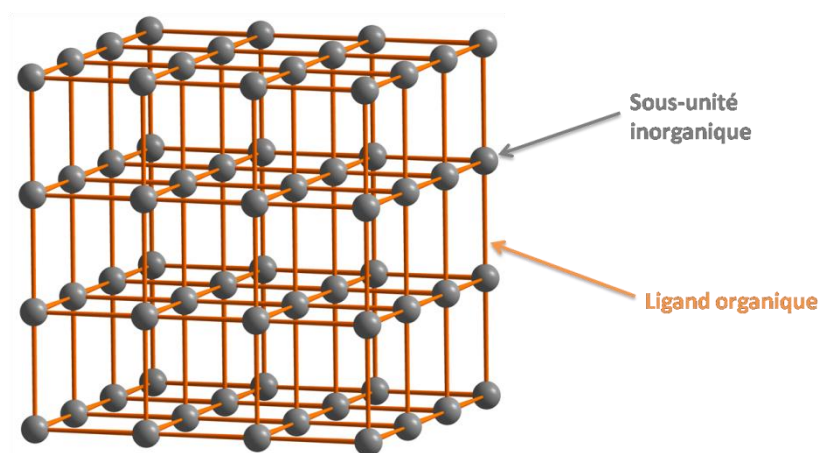


Figure 41 : Représentation schématique d'un MOF.

- Construction

Afin de construire l'unité inorganique, les éléments du bloc s, des éléments du bloc p, les éléments du bloc d et ceux du bloc f peuvent être utilisés. La nature et la dimensionnalité de ces unités (atomes isolés, clusters, chaînes, plans) sont dictées par la nature du cation métallique et les conditions de synthèse (pH, température, fonction complexante du ligand). L'analyse des espèces inorganiques en solution ainsi que la connaissance des briques déjà reportées (en chimie de coordination ou dans la chimie des MOFs) permettent parfois de comprendre, voire prédire, la construction de ces unités. Cette redondance de certaines briques inorganiques, ou SBU pour *Secondary-Building Unit*, est à la base de la chimie d'échelle (détaillée plus tard). D'un point de vue structural, la partie inorganique joue souvent le rôle de nœud de réticulation, où le nombre de sites de coordination et leur orientation relative définissent la géométrie de la structure (Figure 42). Le choix du cation métallique va aussi être dicté par les applications envisagées : optique (lanthanides), catalyse (Fe, Zn, Cr, Cu, Ti), biocompatibilité (Ca, Mg, Fe), stabilité hydrothermale (Al, Cr, Zr).

<sup>58</sup> G. Férey, *Chem Soc Rev* **2008**, 37, 191–214.



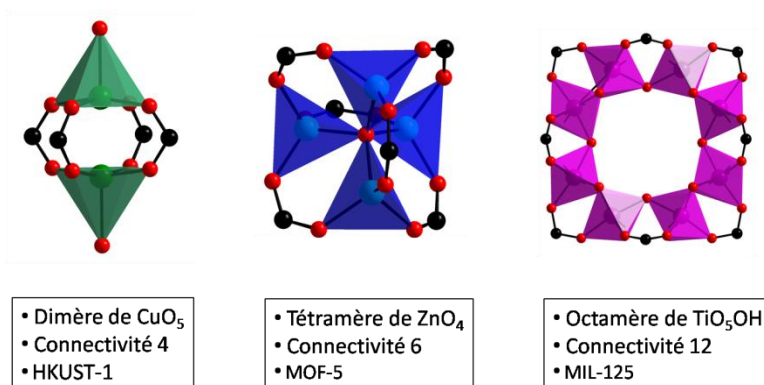


Figure 42: Exemple de briques inorganiques rencontrées dans les MOFs à base de carboxylate le HKUST-1<sup>59</sup> –  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})$  (BTC 1,3,5-benzène tricarboxylate, le MOF-5<sup>60</sup> –  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$  (BDC = 1,4-benzène dicarboxylate) et le MIL-125<sup>61</sup> –  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$ . En rouge les oxygènes, en noirs les carbones et au centre des polyèdres le cation métallique.

Pour le choix du ligand, il est possible de profiter de tout ce qu'offre la chimie organique, pourvu que le ligand possède au moins deux fonctions complexantes (Figure 43). Ces fonctions peuvent elles-même être de nature très variée : carboxylates, N-donneurs (pyridine, tétrazolate), phosphonates, sulfonates... A ce jour, la grande majorité des MOFs poreux sont construits à partir de ligands possédant des fonctions carboxylates. En effet, en plus d'offrir des modes de coordination variés, les carboxylates établissent avec les métaux des liaisons robustes (par comparaison aux dérivés pyridines) mais relativement labiles (ce qui facilite la construction de structures bien ordonnées et cristallisées). La fonction carboxylate est de plus chargée négativement, ce qui permet d'obtenir des charpentes neutres (et donc des pores ne contenant pas de contre-ions difficiles à éliminer) S'il doit être au minimum ditopique afin de construire une structure étendue, le ligand peut être tri-, tétra- voir hexatopique pour définir des **topologies** différentes. Outre la dimension structurale, le choix du ligand permet d'introduire des fonctionnalités supplémentaires au MOF : hydrophobicité, activité catalytique, activité optique (absorption ou luminescence), bioactivité...

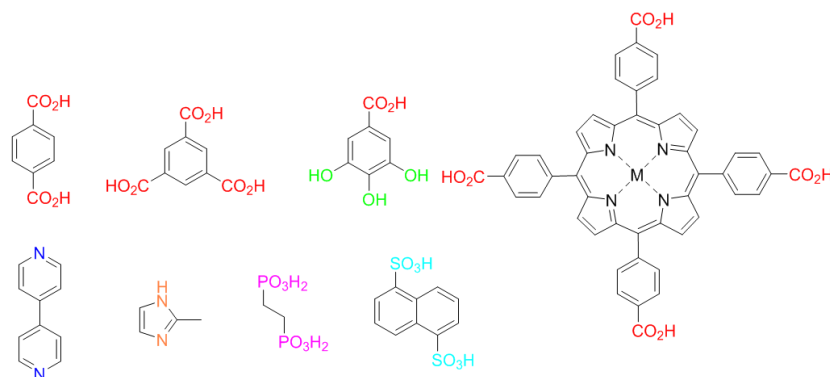


Figure 43 : Exemples de ligands utilisés pour la synthèse de MOFs avec différentes géométries et différentes fonctions complexantes.

<sup>59</sup> S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148–1150.

<sup>60</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276–279.

<sup>61</sup> M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10857–10859.



- Synthèse

Les synthèses de ces matériaux sont essentiellement effectuées par **voie solvothermale**<sup>62</sup>. Le précurseur métallique (sels, clusters préformés, poudres métalliques...) et le ligand organique sont dissous dans l'eau ou un solvant organique et le mélange est chauffé à haute température (de 100 à 250°C) pendant des temps de synthèse de 2h à une semaine. D'autres composés chimiques peuvent être ajoutés au milieu afin de modifier la réactivité et contrôler les paramètres pertinents (pression, pH, solubilité). Des acides ou des bases permettent ainsi d'adapter le pH afin de favoriser la formation de certaines entités inorganiques. Des inhibiteurs de croissance peuvent permettre aussi d'obtenir des solides avec une meilleure cristallinité. La plupart du temps, il s'agit d'une espèce organique monotopique (un monocarboxylate dans le cas des MOFs à base de polycarboxylate par exemple) qui va rentrer en concurrence avec le ligand dans la réaction de complexation et ralentir la croissance cristalline<sup>63</sup>.

D'autres voies de **synthèse** sont aussi envisageables telles que la synthèse à reflux, pour la production à plus grande échelle, en micro-onde, pour contrôler finement la taille des cristallites<sup>64,65</sup> (atteindre des échelles nanométriques pour des applications biomédicales) ou par voie électrochimique, pour mieux contrôler les étapes de nucléation/croissance<sup>66</sup> ou effectuer une croissance sur surface<sup>67</sup>.

### 3-2- Résolution structurale

Un des principaux intérêts des MOFs est d'établir des relations structure/propriétés afin d'expliquer, voire prévoir, les propriétés d'adsorption, la stabilité, les propriétés de luminescence...

L'information structurale a été très majoritairement obtenue à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal. Ceci nécessite évidemment une exploration et une optimisation des conditions de synthèse afin d'obtenir un cristal de taille suffisante. Toutefois, pour les systèmes cinétiquement très réactifs et peu labiles (à partir de fonctions très complexantes et/ou de cations à haute densité de charge) les synthèses peuvent n'aboutir qu'à des poudres polycristallines.

La diffraction des rayons X sur une poudre polycristalline condense alors sur une seule dimension les données tridimensionnelles pouvant être obtenues à partir d'un monocristal. La résolution d'une structure à partir de ces données est toutefois possible, mais est rendue plus aisée par la collecte d'informations complémentaires pouvant renseigner sur :

- la nature de la partie organique : infrarouge, RMN liquide ou solide

<sup>62</sup> N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933–969.

<sup>63</sup> A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. - Eur. J.* **2011**, 17, 6643–6651.

<sup>64</sup> T. Chalati, P. Horcajada, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, *J Mater Chem* **2011**, 21, 2220–2227.

<sup>65</sup> A. García Márquez, A. Demessence, A. E. Platero-Prats, D. Heurtaux, P. Horcajada, C. Serre, J.-S. Chang, G. Férey, V. A. de la Peña-O'Shea, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 5165–5174.

<sup>66</sup> U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse, H. Wessel, **2005**, WO 2005/ 049892.

<sup>67</sup> R. Ameloot, L. Stappers, J. Franssaer, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2580–2582.

- l'état d'oxydation du ou des cations et leur sphère de coordination, voire le type de briques inorganiques : Infrarouge (pour la sphère de coordination), RMN solide, EDX, EXAFS, XANES, spectroscopie Mössbauer...
- la formule chimique et le nombre d'éléments indépendants dans la maille : analyse élémentaire, mesure de densité, analyse thermogravimétrique, RMN solide.

La résolution de structure sur poudre passe tout d'abord par la collecte de données de bonne qualité (rapport signal sur bruit élevé et bonne résolution des pics de diffraction). En parallèle des diffractomètres RX de laboratoires traditionnels, d'autres sources moins conventionnelles, comme les sources synchrotron, peuvent apporter des densités de flux plus importantes.

Les diagrammes sont ensuite indexés pour déterminer les paramètres de maille et l'analyse des extinctions systématiques permet de dégager le(s) groupe(s) d'espace possible(s). L'intégration des intensités permet alors d'initier la résolution structurale dans l'espace réciproque soit par des méthodes directes (méthode itérative sur EXPO) soit par "*charge-flipping*". Les atomes les plus lourds (les métaux dans le cas des MOFs) seront alors assignés en premier lieu. Dans le cas où les métaux ont des numéros atomiques très élevés, la densité résiduelle pour compléter la partie organique peut être assez faible. Afin de faciliter l'établissement du modèle structural, il est possible de traiter certaines parties des ligands organiques comme des groupes rigides et les placer par des méthodes de recuit simulé dans l'espace direct. Par des calculs de Fourier-différence, le modèle est ensuite complété puis affiné par la méthode de Rietveld.

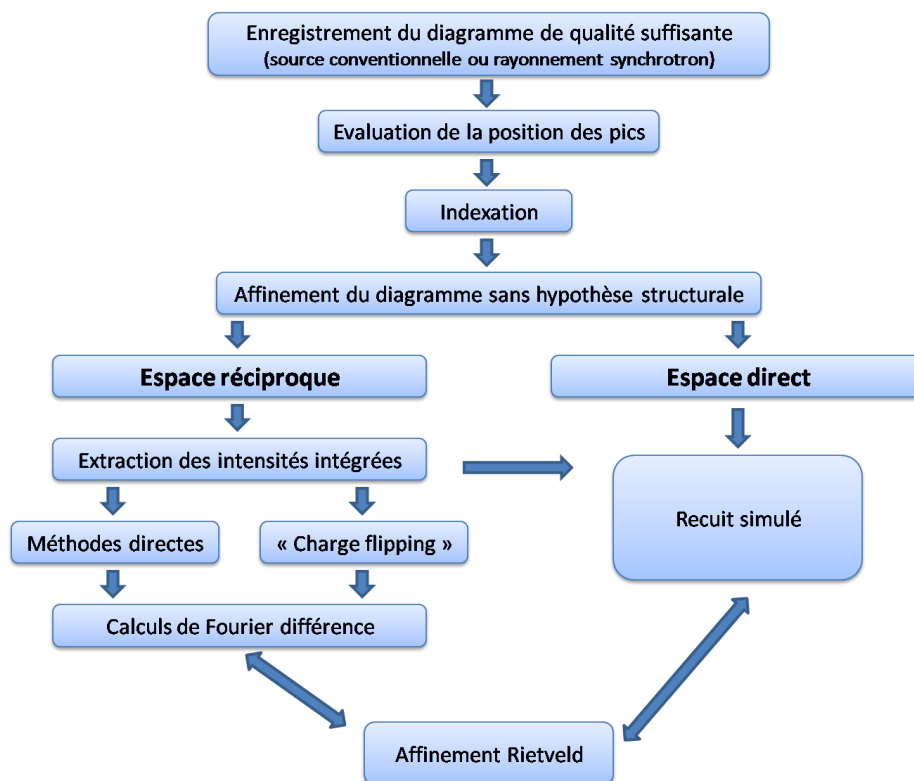


Figure 44 : Schéma directeur de résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction RX sur poudre.

### 3-3- Propriétés des MOFs

#### 3-3-1- Porosité

La propriété principalement retenue des MOFs est évidemment leur porosité, à partir de laquelle la majorité des applications ont été développées. La plupart des MOFs sont microporeux, avec des tailles de pores comprises entre 3 et 20 Å. Certaines structures présentent plusieurs types de pores avec des volumes et des formes différents<sup>68</sup>. De nombreuses recherches se sont focalisées sur la synthèse de MOFs présentant la porosité la plus élevée possible (Tableau 3), jusqu'à obtenir des structures et des comportements (en adsorption de gaz par exemple) de solides mésoporeux.

Tableau 3 : Volume poreux de quelques MOFs à porosité élevée.

MOF	Type	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Réf.
MIL-101	Carboxylate de fer	2,15	69
BioMOF-100	Carboxylate de zinc	4,3	70
UMCM-2	Carboxylate de zinc	2,32	71
NU-100	Carboxylate de cuivre	2,82	72

L'une des voies envisageables pour augmenter la porosité repose sur le principe d'**isoréticularité** et de **chimie d'échelle**. En conservant des conditions de synthèse proches mais en remplaçant le ligand par un homologue plus long possédant les mêmes fonctions complexantes, on peut espérer obtenir un solide à la structure semblable avec des paramètres de maille supérieurs. La porosité augmente alors d'autant. Ce principe a par exemple bien été illustré avec le MOF-5, un dicarboxylate de zinc présentant une structure cubique. Par chimie d'échelle, une série isoréticulaire a pu être synthétisée, en partant du téréphtalate jusqu'au triphényldicarboxylate<sup>73</sup> (Figure 45).

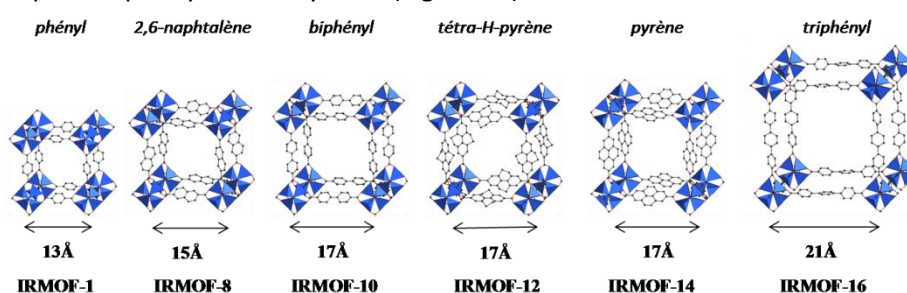


Figure 45 : Illustration du principe d'isoréticularité avec l'IRMOF (ou MOF-5). Extrait de Yaghi et al.<sup>73</sup>

<sup>68</sup> J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.

<sup>69</sup> G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.

<sup>70</sup> J. An, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. Pohl, J. I. Yeh, N. L. Rosi, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 604.

<sup>71</sup> K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185.

<sup>72</sup> O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.

<sup>73</sup> O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.

Cette stratégie de chimie d'échelle dans la *course à la porosité* se heurte toutefois à deux problèmes. Tout d'abord, il a été généralement constaté une stabilité moins importante des solides construits sur des ligands organiques trop longs. De plus, la porosité grandissante laisse la possibilité à un deuxième réseau identique de croître au sein du premier pour donner des structures interpénétrées. Ce phénomène est sans doute guidé par la perte de stabilité évoquée précédemment : l'énergie du système tend à décroître par l'établissement d'interactions réseau-réseau.

### 3-3-2- Flexibilité

L'un des aspects qui distingue les MOFs des autres solides poreux cristallins est le dynamisme de certains réseaux. Selon leur structure, certains MOFs peuvent s'adapter au contenu des pores, ou réagir à d'autres stimuli, et le réseau être ainsi modifié sans perte de cristallinité. Ces solides peuvent être discriminés en différentes classes de MOFs flexibles, selon la dimensionnalité et le type du réseau<sup>74</sup> (Figure 46).

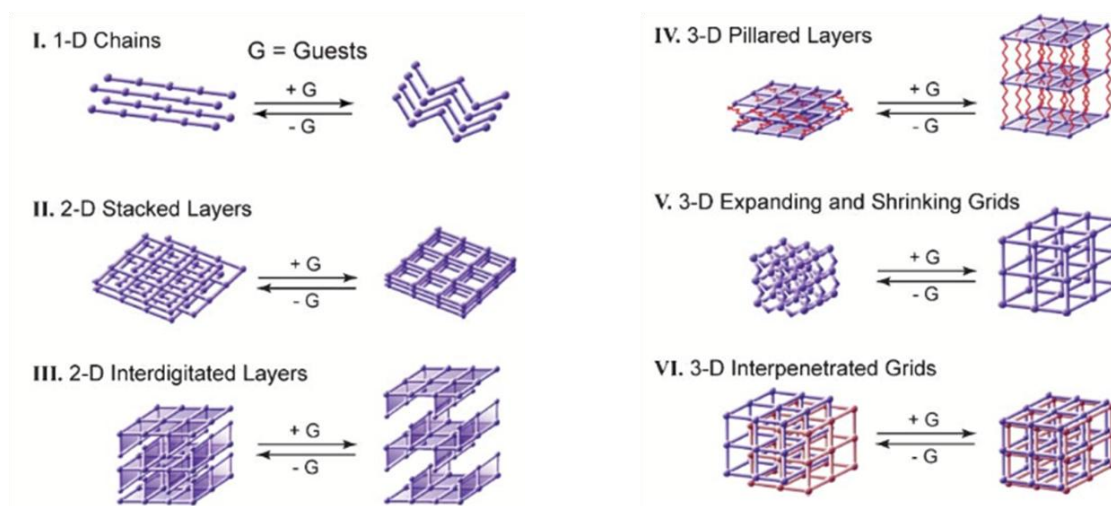


Figure 46 : Classification des différentes flexibilités structurales possibles selon la dimensionnalité du MOF. Extrait de Kitagawa et al.<sup>74</sup>

En 2002, Serre *et al.* ont étudié plus précisément la classe V, des MOF 3D qui s'étendent et se rétractent (phénomène qu'ils nommeront **respiration**) à travers l'étude d'un carboxylate de Cr<sup>75</sup>. Le MIL-53 est un téréphtalate de chrome formé de chaînes infinies d'hexamères de chrome Cr<sup>III</sup>O<sub>6</sub> liés entre eux par les sommets. Chaque chaîne est reliée à quatre autres via les ligands téréphtalates pour former un réseau tridimensionnel présentant des canaux unidimensionnels (Figure 47). Sa structure montre un comportement dynamique, réversible selon le contenu des pores, avec deux formes extrêmes : une forme ouverte avec un volume de maille de 1500 Å<sup>3</sup> et une forme fermée avec un volume de 1000 Å<sup>3</sup>.

<sup>74</sup> S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 109.

<sup>75</sup> C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13519–13526.

Les paramètres de mailles *a* et *b* augmentent et diminuent respectivement, pour passer d'une ouverture quasi-carrée à une forme de losange plus aplatie (le paramètre *c*, le long de la chaîne inorganique n'est pas modifié). Le solide brut de synthèse présente des pores ouverts, maintenus après avoir évacué leur contenu (déshydratation). La forme fermée apparaît par exemple, par adsorption d'une petite quantité d'eau au sein de la structure.

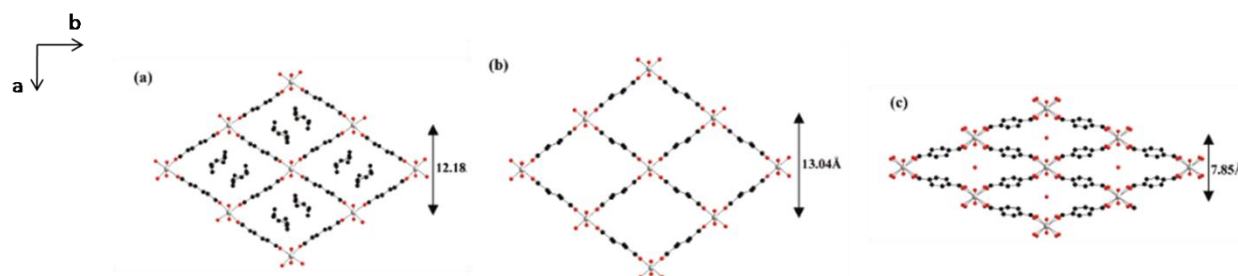


Figure 47 : Flexibilité du MIL-53(Cr). A gauche : brut de synthèse. Au centre après activation. A droite : après réhydratation. Extrait de Serre et al.<sup>75</sup>

Depuis, une large série de solides isoréticulaires du MIL-53 a été synthétisée et étudiée avec des cations de nature et valence différentes (Al(III)<sup>76</sup>, In(III)<sup>77</sup>, Ga(III)<sup>78</sup>, Fe(III)<sup>79</sup>, Fe(II), V(IV)<sup>80</sup>) et par des ligands téréphthalates fonctionnalisés par des substituants de polarité différente<sup>81</sup> (-Cl, -Br, -CF<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -OH, -CO<sub>2</sub>H) afin de mieux rationaliser et prédire ce comportement. Il ressort tout d'abord que la flexibilité est dépendante du cation. Si l'ouverture des pores est analogue dans le cas du MIL-53(Al), le comportement du MIL-53(Fe) montre une fermeture des pores lors de la déshydratation et le MIL-53(Ga) a un comportement intermédiaire. L'ouverture peut être provoquée par des stimuli comme l'introduction de molécules hôtes (CO<sub>2</sub>, alcanes linéaires) dont l'interaction avec le réseau va permettre de dépasser la barrière énergétique de transition, ou par application d'une pression mécanique.

Afin qu'un MOF puisse développer un comportement flexible, plusieurs pré-requis sont nécessaires<sup>58</sup> :

- de l'espace disponible au sein de la structure afin de permettre les déplacements des éléments du squelette;
- des éléments flexibles au sein de la structure. Cette flexibilité peut provenir du ligand, comme c'est le cas de ligands avec des chaînes alkyl<sup>82</sup>. Dans le cas du MIL-53, l'élément de flexibilité est

<sup>76</sup> T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.

<sup>77</sup> E. V. Anokhina, M. Vougo-Zanda, X. Wang, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15000–15001.

<sup>78</sup> M. Vougo-Zanda, J. Huang, E. Anokhina, X. Wang, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11535–11542.

<sup>79</sup> F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2008**, 4732.

<sup>80</sup> K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281–284.

<sup>81</sup> T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127–1136.

<sup>82</sup> C. Martí-Gastaldo, D. Antypov, J. E. Warren, M. E. Briggs, P. A. Chater, P. V. Wiper, G. J. Miller, Y. Z. Khimyak, G. R. Darling, N. G. Berry, M. J. Rosseinsky, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 343–351.

- l'axe de rotation possible autour de l'axe O-O des carboxylates du ligand (la nature ionocovalente de la liaison autorise ce degré de liberté);
- l'existence d'interactions MOF-molécules hôtes suffisamment fortes pour surpasser les barrières énergétiques des transitions (si la flexibilité est induite par l'adsorption);
- une topologie qui autorise la flexibilité.

Le MIL-68 est un contre-exemple illustrant ces conditions<sup>83</sup>. S'il est composé des mêmes éléments que le MIL-53 (chaîne inorganique reliée à quatre voisins par des ligands téréphtalates), la topologie est différente (Figure 48). Elle conduit à une structure présentant deux types de canaux, l'un hexagonal et l'autre triangulaire. Ce dernier interdit la possibilité d'une structure dynamique.

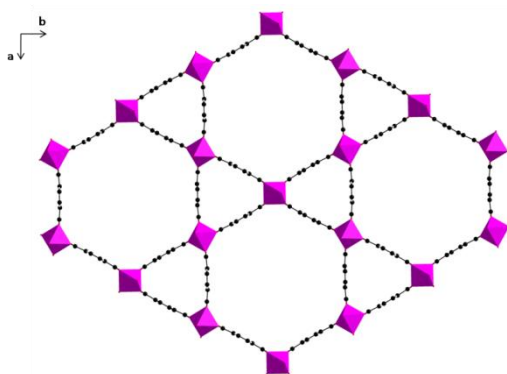


Figure 48 : Structure du MIL-68(Ga). Extrait de Volkringer et al.<sup>83</sup>

### 3-3-3- Hydrophilie/Hydrophobie

Une partie des recherches sur les MOFs s'est orientée sur l'étude de leurs propriétés de sorption de l'eau. Ceci est motivé soit pour isoler des solides capables d'en adsorber une grande quantité, (voir la partie "Applications"), soit au contraire limitant son adsorption pour améliorer leur stabilité ou la sélectivité d'adsorption.

Différentes méthodes sont utilisées pour juger si le matériau est plutôt hydrophile ou hydrophobe. Tout d'abord, un simple test de mouillage d'une goutte d'eau sur la surface du MOF nous donne une indication, par analyse de l'angle de contact (Figure 49 à gauche). Cependant, cet angle dépend aussi beaucoup de la structuration de la surface externe des particules de MOF. Une expérience de sorption d'eau en phase vapeur permet d'approfondir la caractérisation (Figure 49 à droite) ; un matériau hydrophile va présenter un isotherme de type I (caractéristique des microporeux – courbe (a) de la Figure 49) avec une adsorption massive à faible pression partielle. Un matériau plutôt hydrophobe présentera un isotherme type V (courbes (b) et (c) de la Figure 49), avec une adsorption importante pour une pression partielle intermédiaire ( $0,2 < P/P_0 < 0,6$ ), due à la condensation capillaire dans les pores. Le

<sup>83</sup> C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11892–11901.

cas extrême du matériau super-hydrophobe montrera une absence totale d'adsorption d'eau, quelle que soit la pression partielle (courbe (d) de la Figure 49).

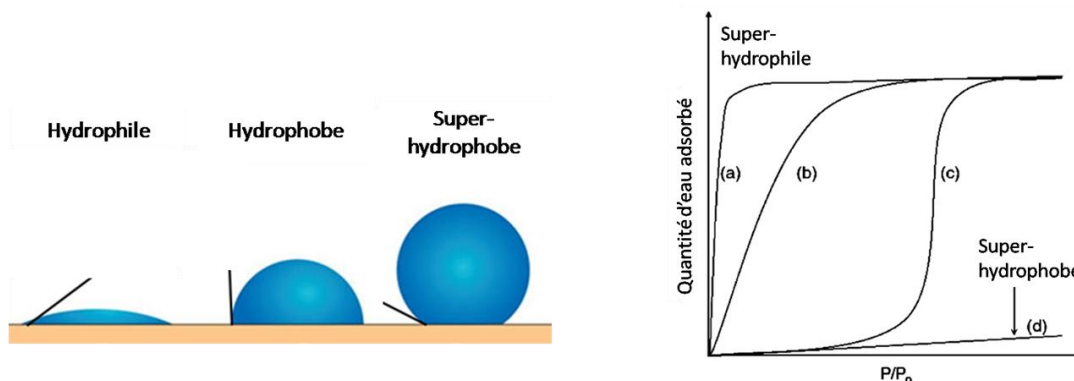


Figure 49 : A gauche : Angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface plus ou moins hydrophobe. A droite : Isotherme de sorption de l'eau pour différents types d'hydrophilie/-phobie.

Du fait de leur composition, les MOFs présentent une hydrophilie variable. Une grande partie de la surface spécifique est plutôt hydrophobe, et ce par la nature organique des ligands<sup>84</sup>. Il existe toutefois des sites hydrophiles dans la structure qui tendent à ne pas rendre les MOFs complètement hydrophobes. La partie métallique offre en effet des environnements polaires voire des sites métalliques accessibles<sup>85</sup>.

La partie organique peut elle-même être fonctionnalisée pour moduler l'hydrophilie/-phobie du MOF. Ces méthodes ont, entre autres, été exploitées dans le cas de l'UiO-66. Ce dicarboxylate de zirconium (dont la structure sera détaillée dans la partie dédiée aux MOFs à base de zirconium) basé sur le ligand téréphtalate est modérément hydrophobe. Son affinité vis-à-vis de l'eau peut cependant être améliorée en fonctionnalisant le cycle benzénique par des groupements polaires  $-NH_2$  ou  $-NO_2$ . A l'inverse, la fonctionnalisation par un groupement non polaire comme  $-CH_3$  tend à le rendre un peu plus hydrophobe (l'erreur liée aux mesures de sorption d'eau ne permet toutefois pas de conclure avec certitude). Des exemples plus rares impliquant des ligands fluorés ont montré des comportements super-hydrophobes<sup>86,87</sup>.

L'encombrement stérique autour des parties métalliques susceptibles d'interagir avec l'eau peuvent aussi augmenter l'hydrophobie d'un matériau. Cela peut passer par l'utilisation de ligands fonctionnalisés par des groupements alkyl<sup>88,89</sup> ou par la densification de la partie inorganique. Le MIL-140C est par exemple un autre dicarboxylate de zirconium dont la partie inorganique se compose de

<sup>84</sup> N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575–10612.

<sup>85</sup> H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.

<sup>86</sup> C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather, X. Wang, V. Nesterov, A. F. Venero, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18094–18097.

<sup>87</sup> T.-H. Chen, I. Popov, O. Zenasni, O. Daugulis, O. Š. Miljanić, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6846.

<sup>88</sup> J. G. Nguyen, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4560–4561.

<sup>89</sup> J. M. Taylor, R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14338–14340.

chaînes infinies d'heptaèdre de zirconium<sup>90</sup> (sa structure sera aussi détaillée ultérieurement). Il adopte un comportement plus hydrophobe que l'UiO-66<sup>68</sup>, où les cations se regroupent sous forme d'entités hexamériques, ponctuelles : la partie inorganique est alors moins confinée et les sites accessibles sont alors plus nombreux.

### 3-3-4- Stabilité des MOFs

Par comparaison aux zéolites purement inorganiques, les MOFs ne présentent pas une grande stabilité thermique : la combustion du ligand organique à des températures modérées (jusqu'à 400-500°C pour les meilleurs) conduit à la destruction du solide.

Outre cette stabilité thermique modérée, la stabilité chimique des MOFs est l'un des enjeux majeurs de cette chimie. En effet, de nombreux solides sont peu stables une fois sortis de leur milieu de synthèse. La sensibilité la plus répandue est leur faiblesse vis-à-vis de l'eau (en tant que solvant ou simplement via l'humidité de l'air ambiant). L'eau entre en effet en compétition avec le ligand dans la sphère de coordination du métal. L'hydrolyse de la liaison métal-ligand conduit à la destruction progressive du réseau. En outre, la complexation par le ligand peut aussi être mise à mal par d'autres espèces susceptibles de coordonner le cation. Ainsi, l'UiO-66, stable à l'eau, se retrouve instable dans le milieu PBS (tampon phosphate salin mimant le soluté physiologique), sans doute du fait de la substitution progressive des carboxylates par des phosphates sur le Zr. De même, la présence de H<sub>2</sub>S peut conduire à la formation de sulfure métallique. Enfin, l'adsorption de cations métalliques dans la structure peut aussi conduire à une perte de la structure par compétition de coordination.

L'une des stratégies envisageables pour lutter contre leur sensibilité à l'eau est de rendre le matériau plus hydrophobe. Comme décrit plus haut, cela peut s'accomplir en modifiant la partie organique (substituants hydrophobes, encombrement stérique) ou la partie inorganique (condensation en une géométrie plus dense).

Low *et al.*, par un travail de simulation quantique combiné à des études expérimentales, ont pu dresser une cartographie de la stabilité hydrothermale de différents MOFs de référence<sup>91</sup>. Les solides sont placés selon leur stabilité maximale en température et en pression relative d'eau, déterminée par la diffraction des RX (Figure 50). Il apparaît alors clairement que la stabilité est intimement liée à la force de la liaison complexante métal-ligand.

- **A cation fixé**, comme le zinc, les MOFs les plus stables sont ceux construits à partir de fonctions complexantes plus basiques (imidazolate vs carboxylate).
- **A ligand fixé**, comme le téréphtalate, les MOFs les plus stables sont ceux à base de cations plus chargés (Al(III) vs Zn(II)).

<sup>90</sup> V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9267–9271.

<sup>91</sup> J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15834–15842.



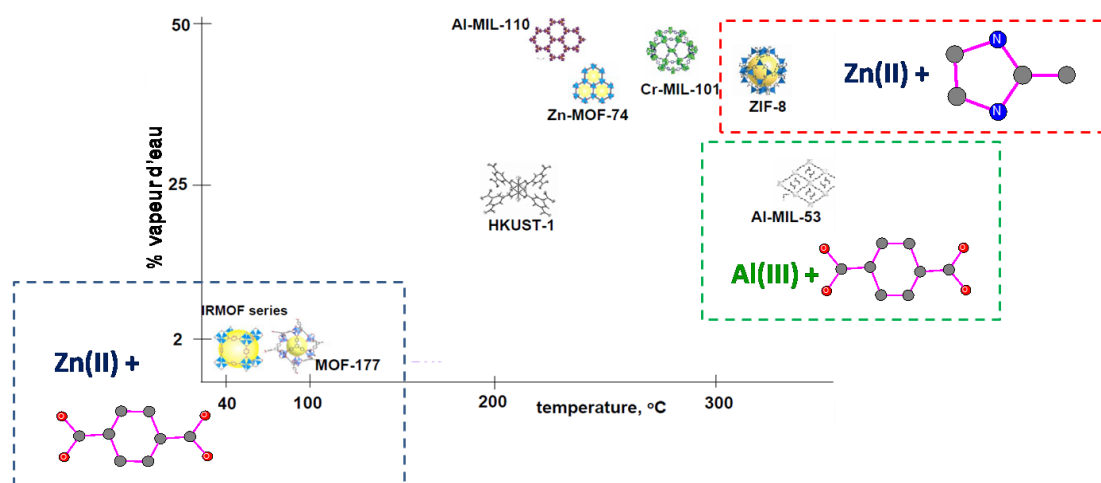


Figure 50 : Carte de la stabilité des MOFs vis-à-vis de l'eau. Extrait de Low et al.<sup>91</sup>

Pour résumer, sans pouvoir prédire avec certitude la stabilité d'un MOF vis-à-vis d'espèces chimiques (eau ou autres), l'expérience accumulée montre que l'association de cations petits et chargés (tri- ou tétravalents) avec des fonctions très complexantes (carboxylate, pyrazolate, imidazolate) favorise cette inertie. D'autres paramètres peuvent toutefois aussi jouer un rôle important (hydrophilie, taille des pores ou du ligand, comportement redox du métal).

### 3-4- Applications

Les domaines d'applications des MOFs se confondent souvent avec ceux des autres matériaux poreux, comme les charbons actifs et les zéolites. La **porosité** permet en effet d'envisager des applications dans le domaine du stockage et de la séparation. De plus, la **surface interne accessible** aux espèces extérieures trouve son intérêt dans des applications de catalyse et de détection. Enfin la possibilité de fonctionnaliser le **squelette** permet d'intégrer des propriétés optiques, magnétiques ou mécaniques supplémentaires, pour conduire à des matériaux multifonctionnels intéressants.

En tant que matériaux poreux, les MOFs peuvent servir de support pour l'adsorption de molécules au sein de leur structure. Les recherches se sont par exemple concentrées sur la synthèse de matériaux présentant des bonnes capacités de stockage pour des molécules combustibles, H<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>, pour des technologies embarquées. Cela passe tout d'abord par des surfaces spécifiques ou volume poreux les plus élevés possibles, en conservant une bonne stabilité. La faiblesse de l'interaction du dihydrogène avec la plupart des MOFs doit toutefois être contournée, en introduisant par exemple des sites métalliques accessibles ou en incorporation des cations dans la structure, pour prétendre à une utilisation en conditions réelles (température ambiante)<sup>92</sup>. Le stockage du méthane a aussi largement été étudié. Outre le volume poreux, les capacités de stockage dépendent aussi des interactions avec les

<sup>92</sup> M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835.

cages, à travers leurs géométries (effet de confinement) et la fonctionnalisation des ligands<sup>93</sup>. Pour les matériaux plus hydrophiles, l'adsorption d'eau est aussi envisageable, pour des applications de transfert/stockage de chaleur par exemple<sup>94</sup>. Là-encore, la géométrie des cavités et la présence de groupements hydrophiles permettent de moduler les capacités d'adsorption<sup>95</sup>.

Le contrôle de la géométrie (taille et forme) des pores ainsi que la fonctionnalisation des sites accessibles aux molécules hôtes à la surface des pores (ligand fonctionnalisé ou sites métalliques accessibles) permet de moduler les sélectivités d'adsorption (Figure 51), tant en phase gazeuse<sup>96,97</sup> qu'en phase liquide<sup>98</sup>. On peut ainsi entre autres citer en phase gazeuse la séparation  $N_2/H_2$  (précombustion)<sup>99,100</sup>,  $CO_2/N_2$  (post-combustion)<sup>101,102</sup>, ou la capture de gaz toxiques<sup>103</sup> ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ). En phase liquide, certains MOFs peuvent discriminer des molécules aromatiques à fonctions différentes (benzène vs toluène vs chlorobenzène<sup>104</sup>), des isomères (m-xylène vs o-xylène vs p-xylène<sup>105</sup>), voire des énantiomères<sup>106</sup>.

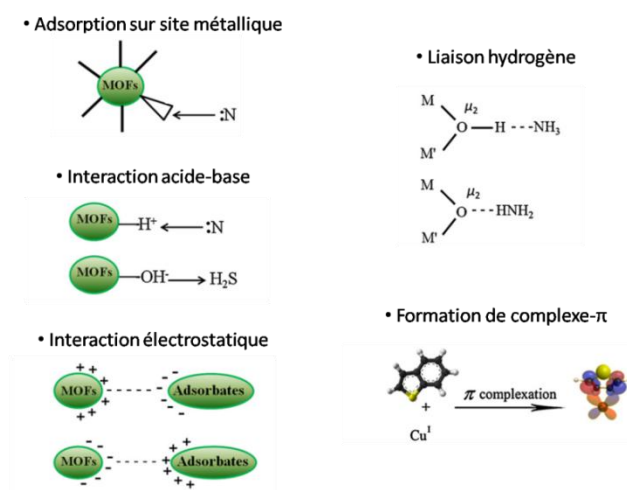


Figure 51 : Interactions possibles entre le MOF et une molécule invitée pour le contrôle du stockage ou de la séparation. Extrait de Kahn et al.<sup>103</sup>

<sup>93</sup> Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 5657–5678.

<sup>94</sup> J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 5594–5617.

<sup>95</sup> H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4369–4381.

<sup>96</sup> S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 6116–6140.

<sup>97</sup> J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 869–932.

<sup>98</sup> B. Van de Voorde, B. Bueken, J. Denayer, D. De Vos, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 5766–5788.

<sup>99</sup> S. Zhou, X. Zou, F. Sun, H. Ren, J. Liu, F. Zhang, N. Zhao, G. Zhu, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, 38, 5338–5347.

<sup>100</sup> T. Ben, C. Lu, C. Pei, S. Xu, S. Qiu, *Chem. - Eur. J.* **2012**, 18, 10250–10253.

<sup>101</sup> Y. Liu, G. Zeng, Y. Pan, Z. Lai, *J. Membr. Sci.* **2011**, 379, 46–51.

<sup>102</sup> S. Aguado, C.-H. Nicolas, V. Moizan-Baslé, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, D. Farrusseng, *New J Chem* **2011**, 35, 41–44.

<sup>103</sup> N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2013**, 244–245, 444–456.

<sup>104</sup> G. Xu, X. Zhang, P. Guo, C. Pan, H. Zhang, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3656–3657.

<sup>105</sup> L. Alaerts, C. E. A. Kirschhock, M. Maes, M. A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. F. M. Denayer, D. E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4293–4297.

<sup>106</sup> A. L. Nuzhdin, D. N. Dybtsev, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12958–12959.

L'**activité catalytique**<sup>107</sup> est concomitante avec la présence sur les briques inorganiques de sites métalliques accessibles (*i.e.* avec des solvants labiles dans leur sphère de coordination), la présence de défauts, l'introduction d'un métal sur le cœur du ligand (les métalloporphyrines par exemple) ou à travers une partie organique catalytiquement active (basique par exemple). Les centres métalliques peuvent agir comme des centres redox ou acides de Lewis. Le champ de réactions envisageables est alors assez vaste : oxydation des hydrocarbures et alcools, condensation énolique, réaction de Friedel-Craft,... La possibilité d'effectuer de la catalyse asymétrique a aussi pu être mise en avant<sup>108,109</sup>. Des activités photocatalytiques (oxydation d'espèces organiques, réduction du CO<sub>2</sub>, craquage de l'eau, réduction de proton) ont été observées grâce à des MOFs à base de titane<sup>110</sup>, contenant des complexes de ruthénium ou d'iridium<sup>111</sup>, ou construits avec des métalloporphyrines<sup>112</sup>. Généralement plus coûteux et moins stables que les catalyseurs minéraux utilisés en industrie, l'utilisation des MOFs peut toutefois être prometteuse dans des réactions très spécifiques<sup>113</sup> comme la catalyse asymétrique, les réactions à plusieurs réactifs ou les réactions en cascade.

Les propriétés des MOFs ont été exploitées récemment dans le domaine biomédical pour la **libération contrôlée de principe actif**. Celui-ci peut être stocké dans les pores du MOF pour être relargué progressivement dans l'organisme, ou inclus directement dans la charpente (métal ou ligand) et être dissous lentement dans le milieu biologique<sup>114</sup>.

L'utilisation des MOFs dans la **détection** de molécules ou d'ions repose essentiellement sur la modification de leurs propriétés optiques (absorption ou fluorescence). Elle sera développée plus tard dans le manuscrit.

### 3-5- MOFs carboxylate à base de zirconium

Notre travail de synthèse s'est principalement focalisé sur deux cations: le zirconium et l'aluminium car ils possèdent le double avantage de ne pas absorber dans le visible et de conduire à des MOFs stables chimiquement.

Les premiers MOFs à base de zirconium et construits avec des ligands carboxylates n'ont été synthétisés que récemment. Deux unités inorganiques de référence peuvent être utilisées pour décrire leur structure: l'une étant une chaîne infinie d'heptaèdres de zirconium, l'autre étant une brique finie hexamérique (brique Zr<sub>6</sub>).

<sup>107</sup> J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1450.

<sup>108</sup> J. M. Falkowski, C. Wang, S. Liu, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8674–8678.

<sup>109</sup> L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 838–846.

<sup>110</sup> Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3364–3367.

<sup>111</sup> C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13445–13454.

<sup>112</sup> M.-H. Xie, X.-L. Yang, C. Zou, C.-D. Wu, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5318–5320.

<sup>113</sup> J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, *ACS Catal.* **2014**, 4, 361–378.

<sup>114</sup> P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1232–1268.

3-5-1- MOFs construits à partir de la brique  $Zr_6$ 

La structure **UiO-66** a été découverte par l'Université d'Oslo, en collaboration avec l'Institut Lavoisier, en 2008<sup>68</sup>. Sa structure est composée d'hexamères de zirconium  $Zr_6O_4(OH)_4(O_2C)_{12}$ , chacune de ces briques étant connectée à douze briques voisines *via* les ligands téréphtalates (Figure 52). Ce solide possède donc une structure analogue à celle d'un composé cubique face centrée, l'atome définissant ce réseau étant remplacé par la brique  $Zr_6$ . Ceci conduit à la formation de cavités tétraédriques et octaédriques, responsables de la microporosité de ce solide. Ainsi, l'UiO-66 possède une surface spécifique BET supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/g, tout en présentant une stabilité thermique et chimique importante.

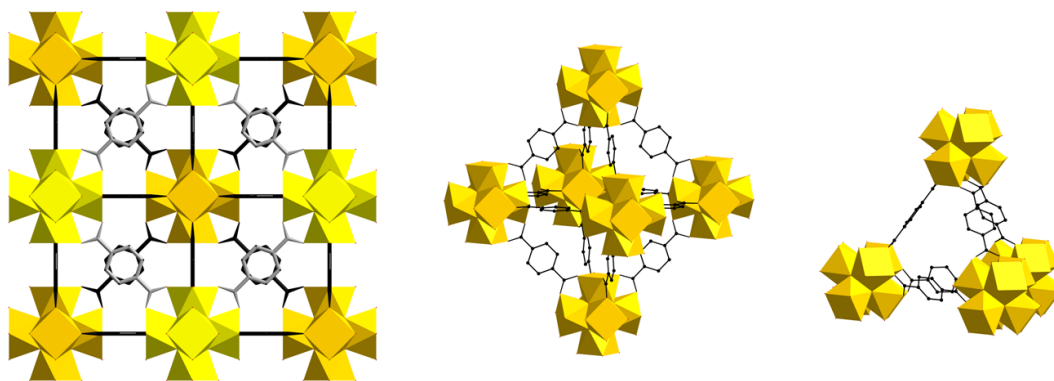


Figure 52 : a) structure de l'UiO-66; b) cages tétraédriques; c) cages octaédriques. En jaune sont représentés les anti-prisme à base carrée  $ZrO_8$  se regroupant sous forme d'hexamères.

La brique  $Zr_6$ , isolée précédemment sous forme de composé moléculaire<sup>115</sup>, semble être un motif très robuste, eu égard au nombre important de MOFs ultérieurement synthétisés, dans des conditions expérimentales variées, où elle apparaît. Chaque zirconium est environné par huit oxygènes, définissant un anti-prisme à base carrée. Quatre de ces oxygènes sont partagés avec deux autres zirconiums pour former des ponts  $\mu_3-O$  ou  $\mu_3-OH$  qui conduisent à la brique hexamérique. Les quatre oxygènes externes sont apportés par les pinces carboxylates (elles-aussi pontantes deux atomes de zirconium) du ligand. D'un point de vue géométrique, la brique  $Zr_6$  est dans le cas de l'UiO-66 un cuboctaèdre (Figure 53), où les sommets sont définis par les carbones des fonctions carboxylates.

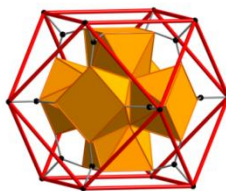


Figure 53 : Relation entre la brique  $Zr_6$  de l'UiO-66 et le cuboctaèdre.

<sup>115</sup> G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 473–478.

Il a été possible de synthétiser toute une gamme de solides **isoréticulaires** de l'UiO-66 à partir de ligands de plus en plus longs (cœur biphényl puis azobenzène), permettant d'augmenter progressivement le paramètre de maille et la taille des pores. Le diamètre des pores octaédriques passe en effet d'environ 10Å pour l'UiO-66 à 18Å pour le solide construit sur le ligand azobenzène. D'autres solides isoréticulaires ont aussi été obtenus avec des ligands fonctionnalisés au niveau du cycle benzénique.

Depuis lors, outre les solides isoréticulaires de l'UiO-66, d'autres MOFs ont été obtenus à partir de ligands polycarboxylates contenant la brique  $Zr_6$ . Si elle conserve sa forme, son environnement peut différer, notamment par le nombre de carboxylates participant à sa construction. Des douze pinces complexant la brique dans l'UiO-66 (ce qui correspond au nombre maximum envisageable et qui explique sans doute sa grande stabilité), seul dix, huit ou six pinces peuvent participer à sa construction. Les autres oxygènes sont alors apportés par le solvant (eau, DMF) ou des espèces présentes dans le milieu réactionnel (acide acétique, acide benzoïque...). Les oxygènes peuvent aussi être remplacés par d'autres anions tels que des  $Cl^-$ . Du point de vue topologique, la connectivité de la brique, définie par le nombre de ligands polytopiques, est réduite d'autant. Le cuboctaèdre équivalent initial est alors substitué par d'autres polyèdres. Les ligands utilisés sont eux-mêmes d'une grande variété de taille, de géométrie et de connectivité, avec l'utilisation de cœur thiophène<sup>116,117</sup>, porphyrine<sup>118,119,120</sup>, alcyne<sup>121</sup>, tétracarboxylates plan<sup>122</sup> ou tétraédrique<sup>123</sup> et conduisent là-aussi à des variations de topologie (voir Tableau 4).

<sup>116</sup> V. Bon, I. Senkovska, I. A. Baburin, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1231–1237.

<sup>117</sup> V. Bon, V. Senkovskyy, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8407.

<sup>118</sup> D. Feng, W.-C. Chung, Z. Wei, Z.-Y. Gu, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, D. J. Darensbourg, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17105–17110.

<sup>119</sup> D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10307–10310.











<sup>120</sup> D. Feng, K. Wang, J. Su, T.-F. Liu, J. Park, Z. Wei, M. Bosch, A. Yakovenko, X. Zou, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 149–154.

<sup>121</sup> P. Roy, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 6979–6985.

<sup>122</sup> O. V. Gutov, W. Bury, D. A. Gomez-Gualdrón, V. Krungleviciute, D. Fairen-Jimenez, J. E. Mondloch, A. A. Sarjeant, S. S. Al-Juaid, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 12389–12393.

<sup>123</sup> H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.

Tableau 4 : Représentation schématique des briques inorganiques  $Zr_6$  et des ligands organiques rencontrés dans les carboxylates de zirconium.

Brique $Zr_6$	Connectivité			
	6	8	10	12
	 hexagone  prisme à base triangulaire	 cube	 dodécaèdre	 cuboctaèdre  icosaèdre
Ligand organique	Connectivité			
	2	3	4	
	 segment	 triangle	 carré	 tétraaèdre

Par exemple, Furukawa *et al.* ont synthétisé un carboxylate de zirconium à partir de l'acide 4,4',4'',4'''-methanetetrayltetrabenzoiq de géométrie tétraédrique<sup>123</sup>. Les briques  $Zr_6$  sont connectées entre elles par huit ligands. L'association des motifs cubiques inorganiques et tétraédriques organiques conduit à un MOF de topologie *flu* (Figure 54), présentant une surface spécifique de  $1400\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

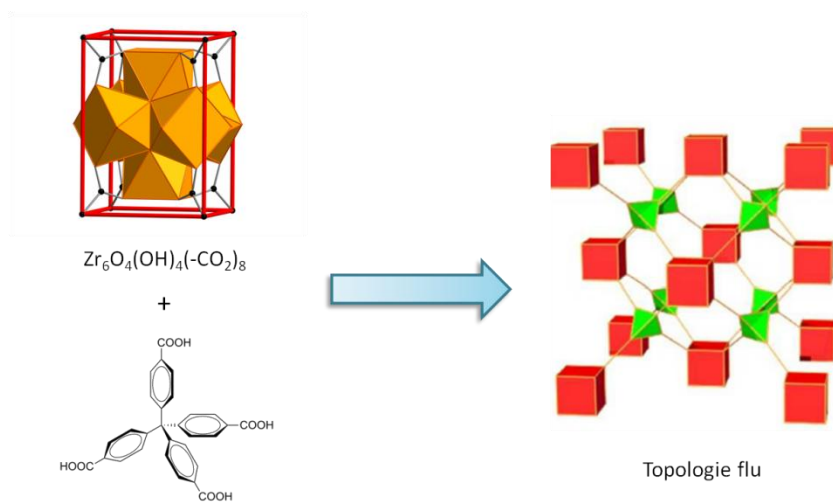


Figure 54: Construction topologique du MOF-84. Extrait de Furukawa *et al.*<sup>123</sup>

Notons aussi la synthèse d'un MOF construit sur un hexamère de zirconium, légèrement différent de la brique conventionnelle, le PCN-223<sup>124</sup>, où la moitié des carboxylates deviennent non-pontant (chélatant le même zirconium).

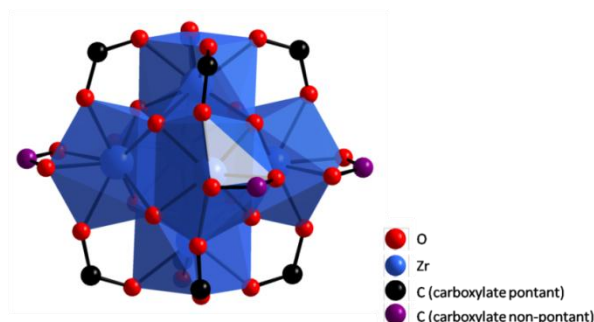


Figure 55 : SBU du PCN-223 présentant des carboxylates pontants (en noirs) et non-pontants (en violet). Extrait de Feng et al.<sup>124</sup>

### 3-5-2- MOFs construit à partir de chaînes infinies de zirconium

Le solide **MIL-140A** a été synthétisé à l'Institut Lavoisier<sup>90</sup> à partir d'acide téréphthalique et d'un sel de zirconium, à plus haute température que l'UiO-66.

Sa partie inorganique est une chaîne infinie d'oxyde de zirconium. Chaque zirconium est environné par sept oxygènes, trois  $\mu_3$ -O et quatre oxygènes issus de quatre fonctions carboxylates pontantes. Chaque heptaèdre est alors relié à deux autres par les arêtes pour conduire à une chaîne se développant le long de l'axe c (Figure 56).

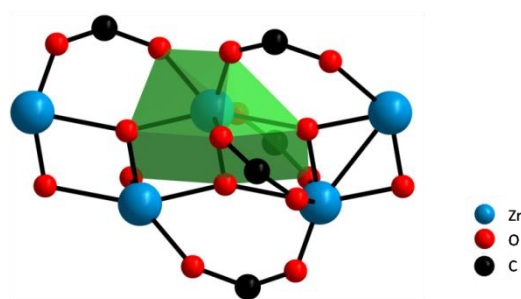


Figure 56 : Polyèdre Zr<sub>7</sub> dans le MIL-140A et croissance selon de la chaîne selon c.

Chaque chaîne est connectée à six voisines *via* les ligands téréphthalates pour définir un réseau tridimensionnel, à canaux triangulaires unidimensionnels (Figure 57). La structure est toutefois plus dense que l'UiO-66 ; il est donc moins poreux avec une surface spécifique BET mesurée sous N<sub>2</sub> de 360 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

<sup>124</sup> D. Feng, Z.-Y. Gu, Y.-P. Chen, J. Park, Z. Wei, Y. Sun, M. Bosch, S. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17714–17717.

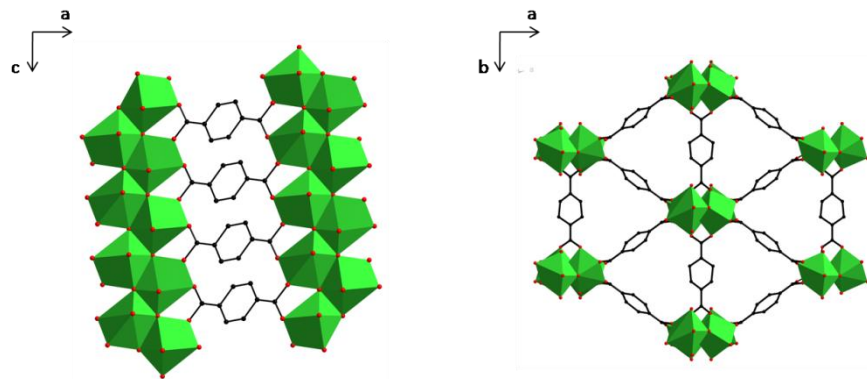


Figure 57 : Structure du MIL-140A selon les axes b et c.

De la même manière que la série des UiO, la synthèse du MIL-140 à partir de diacides plus longs conduit à des structures isoréticulaires où les paramètres de maille a et b augmentent, ainsi que la taille des pores. Dans les cas des MIL-140 étendus - avec des ligands plus grands que le téréphtalate - il a été montré qu'ils présentaient une meilleure stabilité à l'air ambiant, à l'eau (Figure 58) et à la pression mécanique que leurs homologues UiO étendus. La comparaison n'est pas valable pour les solides à base de téréphtalate où l'UiO-66 se révèle être tout aussi stable que le MIL-140A.

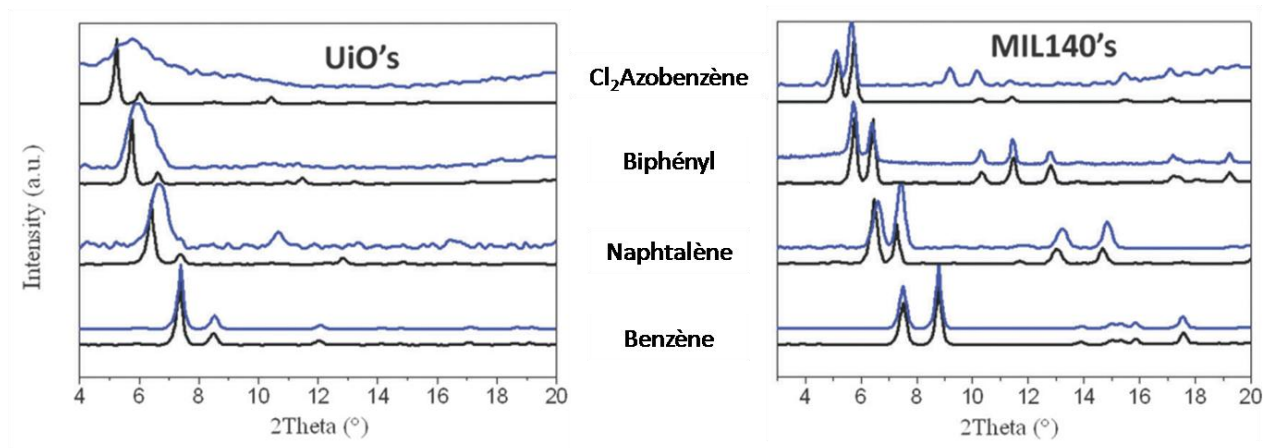


Figure 58 : Comparaison de la stabilité hydrothermale des UiOs et des MIL-140s à travers la diffraction des RX sur poudre. En noir : brut de synthèse. En bleu : après une nuit à reflux dans l'eau. Extrait de Devic et al.<sup>125</sup>

<sup>125</sup> T. Devic, C. Serre, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 6097–6115.



### 3-6- MOF à base d'aluminium

La synthèse des MOFs à base d'aluminium s'inscrit dans le contexte global des MOFs à base de cations trivalents. En effet, pour chaque structure reportée avec un cation M(III), il est souvent possible de synthétiser une série de solides isostructuraux avec d'autres métaux de la série (Cr, Al, V, Fe, Ga, In...). Les propriétés (dynamique du réseau, activité redox) peuvent ainsi être modifiées. Dans les systèmes carboxylate/M(III), deux SBUs ont majoritairement été isolées : un trimère d'octaèdres et des chaînes d'octaèdres. En marge de ces briques récurrentes, la chimie de l'aluminium permet d'accéder à des briques parfois plus exotiques. De plus, il est à noter l'intérêt de travailler avec un élément abondant sur Terre (3<sup>e</sup> espèce la plus abondante après l'oxygène et le silicium) et de fait bon marché.

#### 3-6-1- MOFs à base du trimère

Une brique régulièrement rencontrée est un trimère d'aluminium. Elle est composée de trois octaèdres  $\text{AlO}_6$  liés entre eux par un oxygène  $\mu_3$  central et six fonctions carboxylates pontantes pour former une espèce moléculaire  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{COO})_6(\text{solvant})_3$  de géométrie prismatique à base triangulaire (Figure 59).

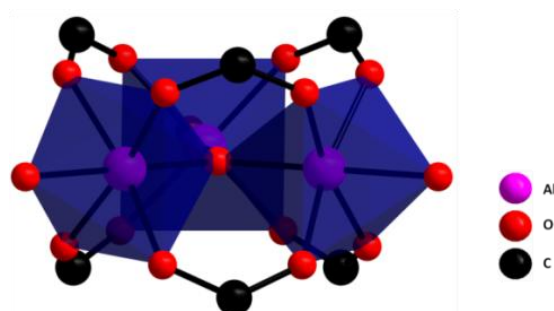


Figure 59 : Trimère d'aluminium  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{COO})_6(\text{solvant})_3$ .

En l'associant à des polycarboxylates de géométrie linéaire (dicarboxylate) ou triangulaire (tricarboxylate) il est possible d'obtenir des structure variées.

Le MIL-100<sup>126</sup> résulte ainsi de l'association de cette brique avec le trimésate pour former un solide présentant une surface spécifique importante de  $2100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Sa structure peut être décrite à partir d'une super-brique hybride de forme tétraédrique possédant un trimère à chaque sommet et un ligand trimésate sur chaque face. Ces super-briques se connectent ensuite par les sommets pour aboutir à une topologie zéolitique. Initialement préparé à base de chrome, l'isotype à l'aluminium a également été produit.

A partir de l'acide téréphtalique et du trimère, le MIL-101<sup>127</sup> a pu être synthétisé. Il est possible de construire une super-brique équivalente au MIL-100 mais avec des téréphtalates sur les arêtes au lieu des trimésates sur les faces. Le MIL-101 se décrit alors comme le MIL-100. Il présente la même topologie

<sup>126</sup> C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5695–5697.

<sup>127</sup> P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2565–2572.

zéolitique, et une porosité potentielle plus élevée (la porosité mesurée expérimentalement reste toutefois similaire, vers  $2100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

On retrouve aussi ce trimère dans un autre trimésate d'aluminium, le MIL-96<sup>128</sup>, associé à une autre sous-unité inorganique (roue à 18 octaèdres).

### 3-6-2- MOF à base de chaînes

Dans le système carboxylate/Al, la partie inorganique la plus communément rencontrée est une chaîne d'octaèdres d'aluminium connectés par les sommets. Les deux oxygènes apicaux sont ainsi de type  $\mu_3\text{-OH}$  pontant; les quatre oxygènes équatoriaux sont apportés par quatre fonctions carboxylates, issues du ligand, pontant deux atomes d'aluminium (Figure 60).

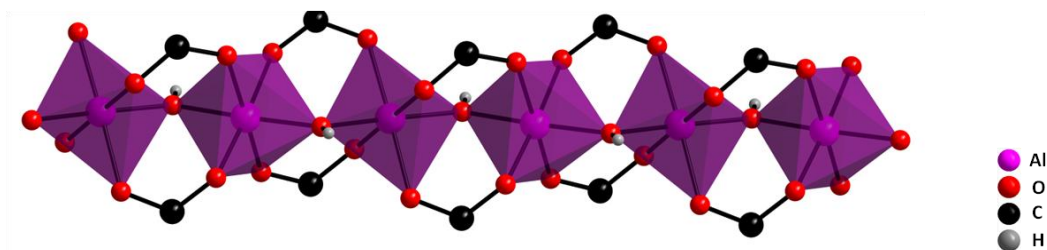
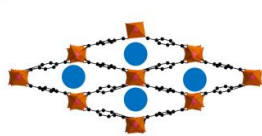
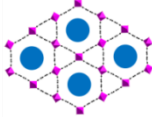

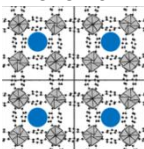


Figure 60 : Chaîne d' $\text{AlO}_6$  avec jonction des octaèdres par les sommets.

Les dicarboxylates linéaires viennent ainsi connecter deux chaînes pour former des structures tridimensionnelles conduisant à la formation de tunnels. La topologie du MIL-53, décrite dans la partie flexibilité, a été systématiquement obtenue avec les ligands linéaires. Il est à noter que des structures type MIL-68 (évoqué dans la partie flexibilité) ont aussi été synthétisées avec l'aluminium. A partir de ligands coudés, l'équipe du Dr Stock a pu obtenir des topologies différentes. La flexibilité induite par adsorption des structures MIL-53 n'a pu, dans le cas de l'aluminium, être observée qu'avec le téréphtalate d'aluminium. L'ensemble des MOFs contenant cette chaîne est résumé dans le tableau suivant.

<sup>128</sup> T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10223–10230.

Tableau 5 : Résumé des différents MOF construits sur une chaîne d' $\text{AlO}_6$ .

Type de structure (en bleu : canaux définissant la porosité)	Ligand	Flexibilité induit par adsorption/désorption	Réf
MIL-53 	Téréphthalate	oui	129
	Naphtalène - dicarboxylate	Non, mais existence d'une forme définitive <i>large pore</i> ou <i>narrow pore</i> selon les conditions de synthèse	130, 131
	Fumarate	Non (forme <i>large pore</i> définitive)	132
	1,4-biphényl-dicarboxylate	Non (forme <i>large pore</i> définitive)	130
	<i>trans</i> -Cyclohexane - dicarboxylate	Non	133
MIL-68 	Téréphthalate	Non	134
CAU-8 	4,4'-benzophenone-dicarboxylate	Non	135
CAU-10 	1,3-biphenyl-dicarboxylate	Non	136

<sup>129</sup> T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.

<sup>130</sup> I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98.

<sup>131</sup> T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8*, 765–772.

<sup>132</sup> E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K. H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3664–3668.

<sup>133</sup> F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699–8705.

<sup>134</sup> BASF, **2008**, WO2008129051.

<sup>135</sup> H. Reinsch, M. Krüger, J. Marrot, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1854–1859.

<sup>136</sup> H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17–26.

## 3-6-3- De la variété des SBUs

Si dans les deux briques précédentes, les octaèdres  $\text{AlO}_6$  se connectaient par les sommets, la chimie de l'aluminium autorise une connexion par les arêtes. Cela donne alors lieu à des SBUs inorganiques originales, qui ne se rencontrent pas forcément avec les autres cations trivalents (Figure 61).

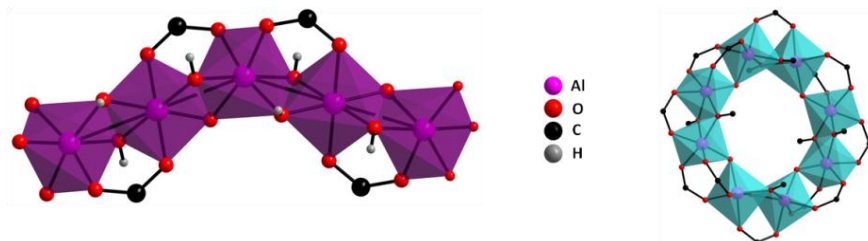


Figure 61 : Exemples de SBU originales rencontrées dans des carboxylates d'aluminium. A gauche, chaîne d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_4(\text{COO})_2$  connectés par les arêtes, extrait du MIL-120<sup>137</sup>. A droite octamère  $\text{Al}_8(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_8(\text{COO})_6$ , extrait du CAU-1.<sup>138</sup>

## 3-7- Introduction d'un ligand fonctionnel

En plus de la porosité, il peut être intéressant de moduler les propriétés du ligand pour certaines applications (séparation, catalyse, détection...). Plusieurs stratégies sont à disposition afin d'introduire ce ligand fonctionnel dans la structure. Les exemples illustrant chaque stratégie seront essentiellement issus de la fonctionnalisation de l'UiO-66 et de ses dérivés. Sa grande porosité accessible ainsi que sa bonne stabilité hydrothermale ont initié de nombreux travaux afin d'obtenir des équivalents fonctionnalisés de ce matériau, notamment par l'équipe de S. Cohen (Université de Santa Barbara, Californie). Toutes ces méthodes ne sont pas restreintes aux MOFs à base de zirconium et ont été appliquées dans d'autres cas (différents cations, ligands, structures....).

## 3-7-1- Application de l'isoréticularité

La voie la plus simple pour modifier les propriétés d'un ligand présent dans un MOF consiste à le fonctionnaliser sur ses parties 'inertes' (*i.e.* ne participant pas à la coordination). Par exemple, la fonctionnalisation du cycle benzénique par différents groupements (halogène,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{N}_3$ ) de l'acide téréphtalique ne modifie pas ses propriétés de complexation. L'application du principe d'isoréticularité avec ces ligands modifiés permet ainsi la synthèse de solides où la charpente organique est fonctionnalisée<sup>139</sup> (Figure 62).

<sup>137</sup> C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfel, P. L. Llewellyn, G. Férey, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5783–5791.

<sup>138</sup> T. Ahnfeldt, N. Stock, *CrystEngComm* **2012**, 14, 505–511.

<sup>139</sup> S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7700.

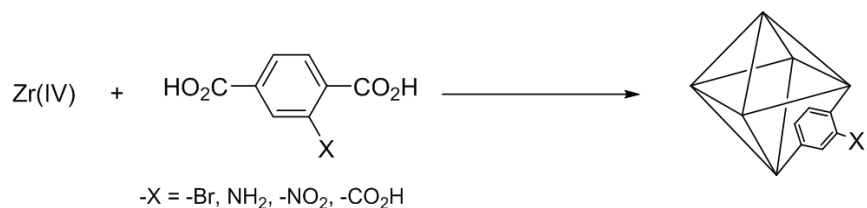


Figure 62 : Synthèse d'UiO-66 fonctionnalisés à partir de précurseurs organiques fonctionnalisés. Extrait de Garibay et al.<sup>139</sup>

### 3-7-2- Fonctionnalisation post-synthèse

Si la fonction *pendante* est elle-même réactive, il est possible d'opérer des réactions chimiques au cœur de la structure afin de modifier le ligand après cristallisation du MOF. La porosité accessible permet en effet d'introduire les réactifs nécessaires à cette fonctionnalisation post-synthèse. Par exemple, l'acylation d'une fonction -NH<sub>2</sub> pendante a pu être réalisée sur de nombreux MOFs en présence d'anhydride : sur des carboxylates de zinc (MOF-5<sup>140</sup>, UMCM-1<sup>141</sup>) d'aluminium (MIL-53) ou de fer (MIL-101<sup>142</sup>). Pour les MOFs plus robustes, comme l'UiO-66, outre l'acylation (Figure 63), d'autres fonctionnalisations ont été réalisées comme l'introduction d'une aziridine<sup>143</sup> ou la cyanation<sup>144</sup> (par *chimie-click*).

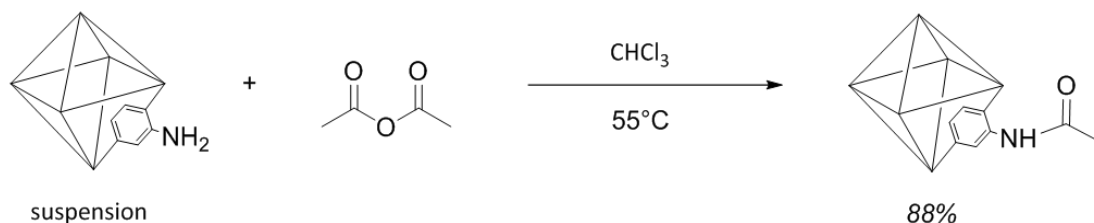


Figure 63 : Acylation post-synthèse d'un UiO-66-NH<sub>2</sub>. Extrait de Garibay et al.<sup>139</sup>

### 3-7-3- Echange de ligands post-synthèse

Enfin, la troisième voie de fonctionnalisation part aussi du MOF déjà synthétisé. Le solide est mis en suspension dans une solution contenant le ligand d'intérêt. Les liaisons cation-ligand étant suffisamment labiles pour pouvoir permettre des échanges de ligands, le solide fonctionnalisé peut être obtenu en conservant la structure et la cristallinité initiale. Cette voie a par exemple été appliquée à la synthèse d'un carboxylate de zinc en augmentant progressivement la taille du ligand, de biphenyldicarboxylate (BioMOF-100) à triphényldicarboxylate (BioMOF-103), qui n'était pas accessible par voies de synthèse classiques<sup>145</sup> (Figure 64). Dans ce cas, on ne peut toutefois exclure une redissolution partielle des cristallites, au vu de la variation des formes des cristaux au cours du processus.

<sup>140</sup> C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13445–13454.

<sup>141</sup> K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 677–680.

<sup>142</sup> K. M. L. Taylor-Pashow, J. D. Rocca, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14261–14263.

<sup>143</sup> W. Morris, C. J. Doonan, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6853–6855.

<sup>144</sup> M. Kim, S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 729–731.

<sup>145</sup> T. Li, M. T. Kozlowski, E. A. Doud, M. N. Blakely, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11688–11691.

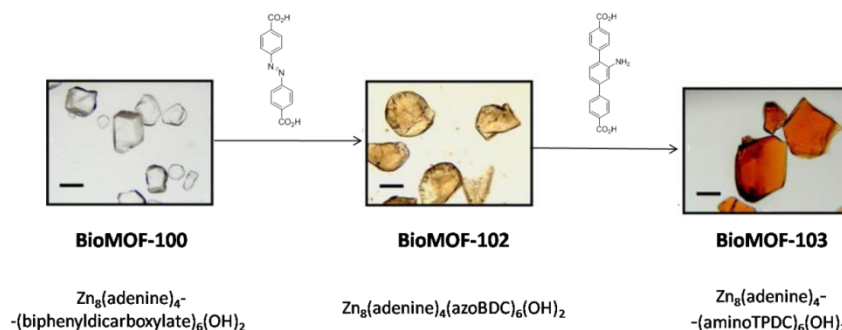


Figure 64 : Echange de ligand post-synthèse du BioMOF-100 pour aboutir au BioMOF-102 suivi d'un autre échange de ligands post-synthèse pour aboutir au BioMOF-103. Extrait de Li et al.<sup>145</sup>

### 3-7-4- Dopage

Les trois méthodes présentées ci-dessus permettent d'obtenir un solide où tous les ligands sont fonctionnalisés. Dans le cas où cette homogénéité du ligand serait impossible (gêne stérique liée à la fonctionnalisation, problème de réactivité/solubilité du ligand...), il peut être envisagé de doper l'UiO-66, en ne remplaçant qu'une fraction du ligand téréphtalate. Ce dopage peut être effectué soit par synthèse directe en faisant réagir le ligand téréphtalate, le ligand d'intérêt et le sel de zirconium (Figure 65 – voie 1), soit par réaction post-synthèse (Figure 65 – voie 2), soit par échange de ligands post-synthèse (Figure 65 – voie 3).

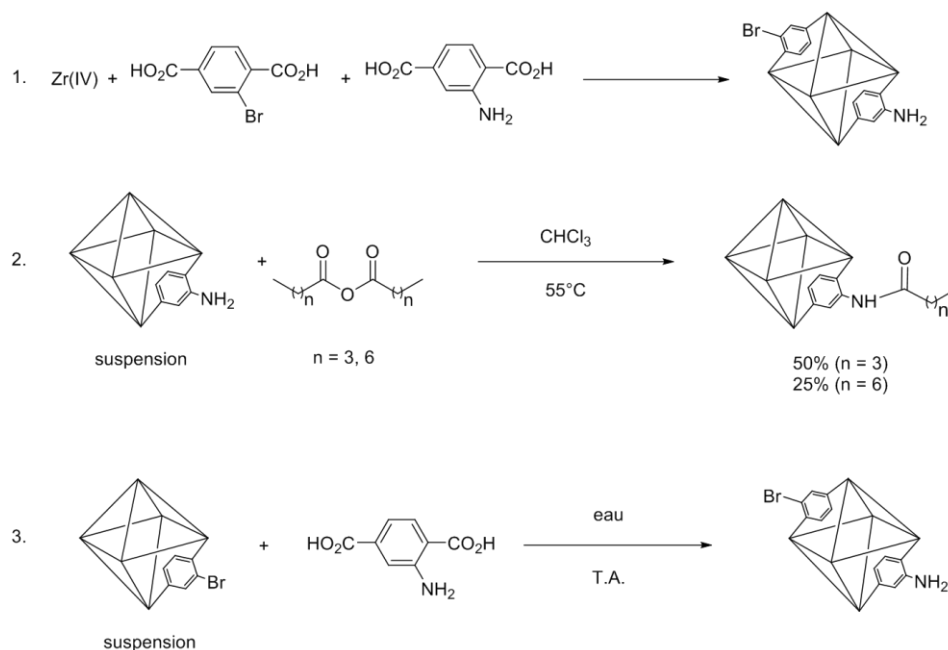


Figure 65 : Différentes stratégies pour doper l'UiO-66 par différentes fonctions au niveau du cycle benzénique. Extrait de Kim et Cohen<sup>146</sup>

<sup>146</sup> M. Kim, S. M. Cohen, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4096–4104.

La plupart des méthodes d'analyse qui permettent de détecter et quantifier la proportion relative de chaque ligand (spectroscopie infrarouge, RMN liquide après dissolution, RMN à l'état solide) sont des méthodes macroscopiques, fournissant des informations sur un échantillon polycristallin dans son ensemble. Les méthodes permettant de sonder l'homogénéité d'un échantillon à l'échelle microscopique sont assez rares. Kong *et al.* ont utilisé la RMN à l'état solide avec une expérience REDOR (*Rotational Echo Double Resonance*) pour cartographier l'homogénéité d'un carboxylate de zinc (le MOF-5) contenant plusieurs ligands téréphthalates fonctionnalisés ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{Oallyl}$ ,  $-\text{Obenzyl}$ )<sup>147</sup>. En quantifiant les couplages entre les azotes des substituants et les carbones des autres, les auteurs ont pu déterminer si la répartition des ligands était inhomogène (avec des microdomaines regroupant chaque type de ligand) ou homogène (en discriminant une distribution aléatoire ou alternée). Kim *et al.* ont utilisé une technique de spectroscopie de masse dite ATOMS (*Aerosol Time-Of-flight Mass Spectrometry*) afin de quantifier le ratio de ligand Br-BDC/ $\text{NH}_2$ -BDC sur un UiO-66 à ligands mixtes<sup>148</sup>. Cette méthode permet d'effectuer la quantification cristallite par cristallite et de confirmer ainsi la présence des deux ligands au sein d'un même cristal.

## 4- MOFs luminescents

Entre autres propriétés envisageables, il est possible de produire des solides poreux luminescents. Cette luminescence peut être due à une transition au sein du cation métallique, au niveau du ligand ou par transfert de charge métal-ligand, ligand-métal ou ligand-ligand (Figure 66).

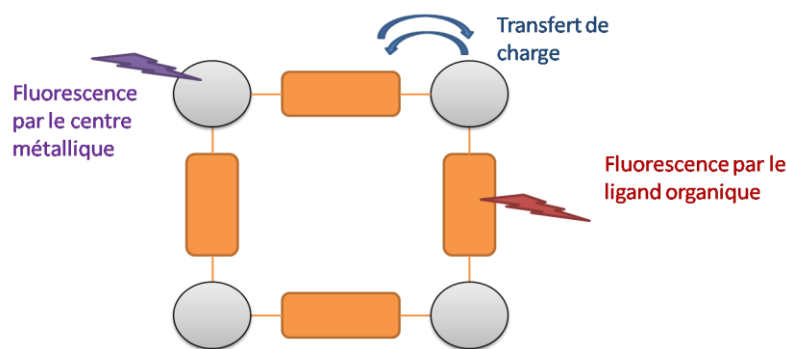


Figure 66 : Différentes origines de la luminescence au sein d'un MOF.

Par comparaison aux autres matériaux luminescents, la conception d'un MOF luminescent peut présenter certains avantages<sup>149</sup>. Les fluorophores à l'état solide classiques - purement inorganiques - ont l'avantage d'être généralement stables thermiquement et chimiquement mais la luminescence dépend fortement des conditions de synthèse et de la présence ou non de défauts dans la structure : les propriétés sont alors peu prédictibles et modulables – exception faite des matériaux à base de lanthanides. Ils peuvent de plus se révéler être très sensibles à l'effet de concentration des fluorophores

<sup>147</sup> Xu. Kong, H. Deng, F. Yan, J. Kim, J. A. Swisher, B. Smit, O. M. Yaghi, J. A. Reimer, *Science* **2003**, 341, 882–885.

<sup>148</sup> M. Kim, J. F. Cahill, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7629.

<sup>149</sup> J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 9232.

qui va décroître le rendement quantique de fluorescence. Les voies de désexcitation vibrationnelles - non radiatives - vont à l'inverse être réduites. De l'autre côté, les molécules ou complexes moléculaires en solution présentent souvent de très bons rendements quantiques (par effet de dilution et d'éloignement physique des fluorophores) mais leur mise en forme pour des éventuelles applications est parfois difficile. Le cas intermédiaire du MOF peut ainsi présenter de bon rendements en fluorescence (la structuration entraînant un éloignement physique des fluorophores) et offrir la chance d'obtenir des matériaux modulables et multifonctionnels, grâce à la porosité et à sa nature hybride.

#### 4-1- MOF à base de lanthanides

De nombreux MOFs contenant des lanthanides ont été décrits. La bibliographie sur ce sujet sera décrite plus en détail dans le chapitre 4. Contrairement aux métaux de transition, les sphères de coordination des lanthanides présentent des formes et nombres de coordination variés. Les unités inorganiques secondaires sont alors plus difficilement prévisibles, ce qui rend la prédiction sur les structures potentielles elles-mêmes hasardeuse. Toutefois, une fois qu'un MOF a été synthétisé avec succès à partir d'un lanthanide, il est souvent aisé de synthétiser la série isoréticulaire équivalente avec toute la gamme des lanthanides<sup>150</sup>. Les motivations qui sous-tendent la synthèse de ces MOFs à base de lanthanides sont évidemment liées à leurs propriétés de luminescence.

La fluorescence des ions lanthanides provient des **transitions f-f** au sein de la couche 4f. Etant entourés par les couches 5s et 5p, les niveaux d'énergie ne sont pas influencés par l'environnement extérieur. Il en résulte des émissions parfaitement définies, mais très peu sensibles à l'environnement (voir Tableau 6). Les transitions f-f étant interdites, la brillance des ions lanthanides en solution est faible.

Tableau 6: Caractéristiques de la luminescence des ions lanthanides.

Ion	Principale longueur d'onde d'émission (nm)
Eu <sup>3+</sup>	620 (Rouge)
Tb <sup>3+</sup>	550 (Vert)
Sm <sup>3+</sup>	590 (Orange)
Er <sup>3+</sup>	1530 (Proche infrarouge)
Yb <sup>3+</sup>	980 (Proche infrarouge)
Nd <sup>3+</sup>	1060 (Proche infrarouge)

Afin d'augmenter l'absorption, il est possible de sensibiliser l'ion par un **effet d'antenne**, où le ligand organique absorbe la lumière et transfère son énergie au lanthanide. Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés :

- Croisement intersystème du ligand  $S_1 \rightarrow T_1$  puis transfert d'énergie  $T_1 \rightarrow Ln^{3+}$  (Figure 67)
- Transfert direct d'énergie  $S_1 \rightarrow Ln^{3+}$
- Transfert de charge métal-ligand

<sup>150</sup> T. Devic, V. Wagner, N. Guillo, A. Vimont, M. Haouas, M. Pascolini, C. Serre, J. Marrot, M. Daturi, F. Taulelle, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 140, 25–33.



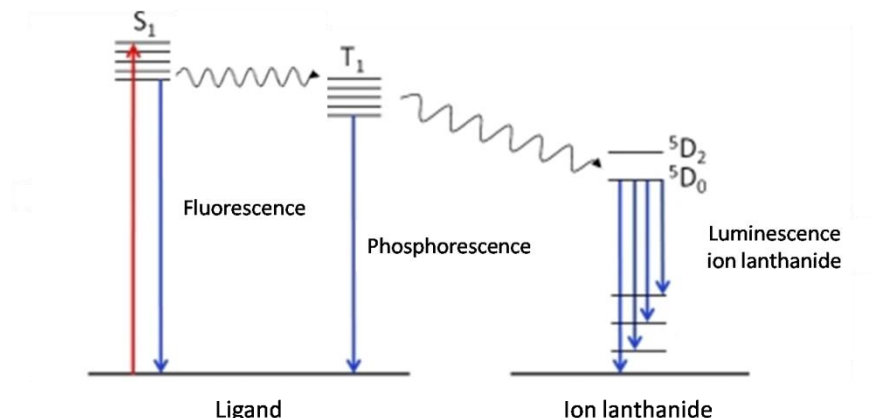


Figure 67 : Schéma énergétique de la sensibilisation d'un ion lanthanide par un ligand organique après un croisement intersystème.

Ainsi, le choix du ligand doit être adapté pour que l'écart énergétique ne soit pas trop important. Des énergies de transition trop similaires peuvent toutefois entraîner des retro-transferts énergétiques réduisant le rendement quantique.

#### 4-2- Luminescence par transfert de charge : MLCT vs LMCT

Dans la chimie des complexes métalliques, les mécanismes de transfert de charge ligand-métal sont favorisés avec des cations pauvres en électrons (Cr(III), Mn(VII)), à charge élevée et avec des ligands riches en électrons ( $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,...). A l'inverse, les mécanismes de transfert de charges métal-ligand sont favorisés dans le cas de complexes avec un cation riche en électrons (Ru(II), Cu(I)), avec des fonctions complexantes  $\sigma$ - ou  $\pi$ -donneuses (neutre) (Figure 68).

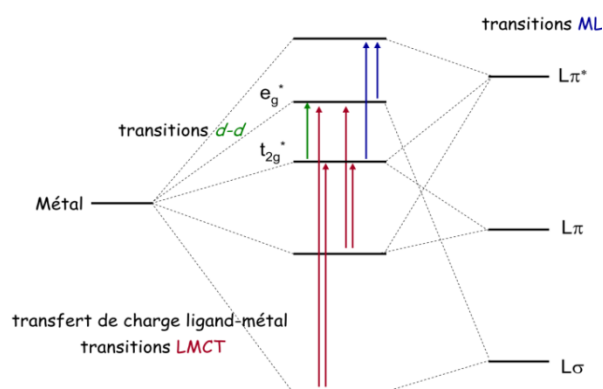


Figure 68 : Différentes transitions envisageables dans les complexes organométalliques.

On retrouve cette discrimination dans le cas des MOFs. La luminescence par LMCT se manifestera dans les MOFs à base de Zn(II)<sup>151</sup> ou Cd(II)<sup>152</sup> (charge élevée) et/ou avec des fonctions très

<sup>151</sup> W. Chen, J.-Y. Wang, C. Chen, Q. Yue, H.-M. Yuan, J.-S. Chen, S.-N. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 944–946.

complexantes (carboxylates). A l'inverse, un mécanisme de type MLCT se manifestera principalement dans les MOFs à base d'Ag(I)<sup>153</sup> ou de Cu(I)<sup>154</sup> (charge faible et les électrons d se trouvent dans la couche de valence) ou avec des fonctions complexantes plus faibles (pyridine).

#### 4-3- MOF à base de ligands luminescents

A centre métallique identique, les parties organiques à système  $\pi$  étendu vont favoriser la luminescence centrée sur le ligand. En effet, une plus forte conjugaison entraîne un rétrécissement du gap  $\pi$ - $\pi^*$  dans la structure électronique du ligand, ce qui favorise cette transition au dépend de la LMCT, et avec une émission dans la gamme du visible. Ainsi, on ne trouvera que de la luminescence liée à une transition LMCT dans le cas des MOFs à base de téréphtalate, tandis qu'une luminescence centrée sur le ligand se manifestera dans les MOFs à base de naphthalène, de pyrène ou d'anthracène. La longueur d'onde maximale d'émission de fluorescence est alors souvent identique à celle du ligand seul en solution. Lorsque la longueur d'onde est différente, un doute subsiste bien souvent pour assigner la fluorescence à un mécanisme centré sur le ligand ou par transfert de charge.

La rigidification du ligand au sein de la structure peut modifier le comportement en luminescence de celui-ci. Le profil du spectre d'émission peut s'affiner par rapport à celui du même ligand en solution. Par exemple, Wang *et al.* ont synthétisé un pyrazolate de cuivre<sup>155</sup>,  $(\text{CuCN})_3\text{L}(\text{guest})_x$  (L = 2,6-bis((3,5-diméthyl-1H-pyrazol-4-yl)méthyl)pyridine) dont le ligand coordonnant présente les mêmes maxima d'émission que le ligand libre mais avec une largeur plus faible (Figure 69).

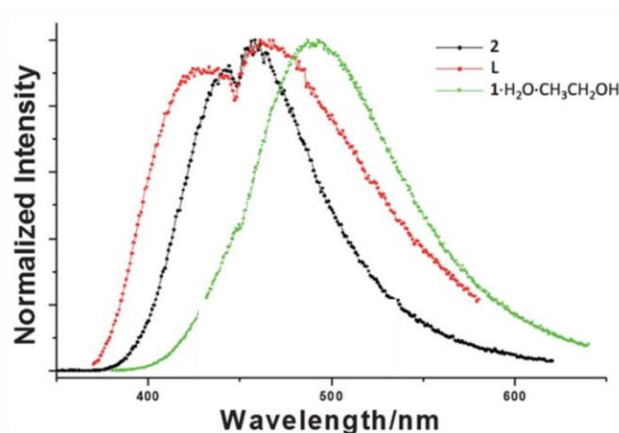


Figure 69 : Spectres d'émission de fluorescence de la 2,6-bis((3,5-diméthyl-1H-pyrazol-4-yl)méthyl)pyridine seule (en rouge) et incluse dans le MOF (en noir). La fluorescence en vert résulte d'un changement de solvant post-synthèse. Extrait de Wang<sup>155</sup>

<sup>152</sup> J.-C. Dai, X.-T. Wu, Z.-Y. Fu, S.-M. Hu, W.-X. Du, C.-P. Cui, L.-M. Wu, H.-H. Zhang, R.-Q. Sun, *Chem. Commun.* **2002**, 12–13.

<sup>153</sup> S. Zhang, Z. Wang, H. Zhang, Y. Cao, Y. Sun, Y. Chen, C. Huang, X. Yu, *Inorganica Chim. Acta* **2007**, 360, 2704–2710.

<sup>154</sup> X. Shan, F. Jiang, D. Yuan, H. Zhang, M. Wu, L. Chen, J. Wei, S. Zhang, J. Pan, M. Hong, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1484.

<sup>155</sup> J.-H. Wang, M. Li, D. Li, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1793.

Dans certains cas, l'immobilisation du ligand permet de donner lieu à une fluorescence qui ne s'observait pas en solution. On retrouve alors le phénomène de "fluorescence induit par l'agrégation" (Aggregation-Induced Emission) – AIE) évoqué précédemment. Ainsi, Shustova *et al.* ont synthétisé un carboxylate de zinc<sup>156</sup>  $\text{Zn}_2(\text{TCPE})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{DEF}$  (TCPE = tetrakis(4-carboxyphenyl)ethylene). En solution, le ligand n'est pas fluorescent du fait de la rotation des cycles benzéniques. La fluorescence à l'état solide du ligand pur avait déjà été reportée en phase cristallisée<sup>157</sup>. Les auteurs la retrouvent lorsque le TCPE est coordonné dans un MOF rigide (Figure 70).

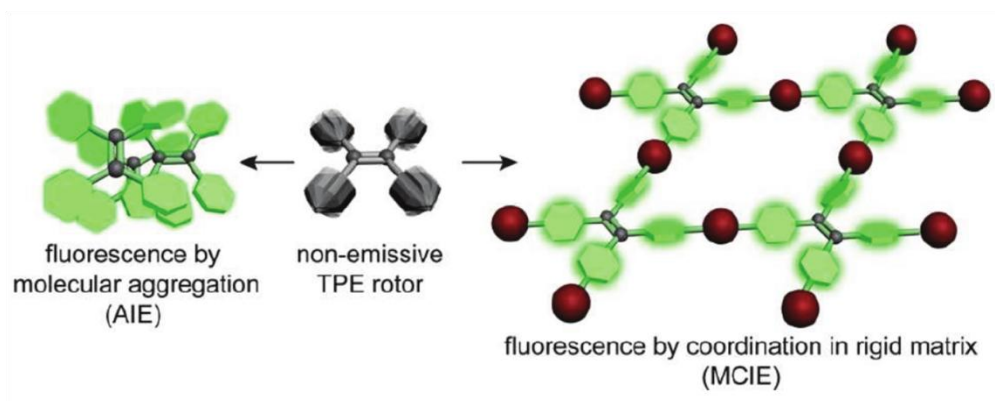


Figure 70 : Fluorescence du TCPE déclenchée par la rigidification dans une structure MOF. Extrait de Shustova *et al.*<sup>156</sup>

#### 4-4- Encapsulation de luminophores au sein du MOF

Afin d'induire de la fluorescence dans un MOF, des complexes ou molécules fluorescentes peuvent aussi être encapsulés au sein de la structure. Le fluorophore peut être introduit par imprégnation dans la structure, en espérant que les interactions entre le MOF et le fluorophore soient suffisamment favorables pour capturer et retenir la molécule. Une démarche "ship-in-a-bottle" peut aussi être envisagée, où le fluorophore est piégé au sein de la structure pendant la formation du réseau.

Sun *et al.* ont encapsulé par imprégnation un complexe cationique d'iridium,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  (Hppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine), émettant dans le jaune<sup>158</sup>. Le MOF,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{15}(\text{CdCl})_3(\text{TATPT})_4 \cdot 12(\text{DMF}) \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$  (TATPT = 2,4,6-tris(2,5-dicarboxylphenyl-amino)-1,3,5-triazine), présentant des mésopores anioniques, est de plus lui-même luminescent dans le bleu (par le ligand TATP). Le contrôle de la quantité de complexes encapsulé permet de moduler la couleur d'émission jusqu'à obtenir une fluorescence blanche pour une concentration donnée (Figure 71).

<sup>156</sup> N. B. Shustova, B. D. McCarthy, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20126–20129.

<sup>157</sup> J.-X. Wang, Q. Chen, N. Bian, F. Yang, J. Sun, A.-D. Qi, C.-G. Yan, B.-H. Han, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 2219.

<sup>158</sup> C.-Y. Sun, X.-L. Wang, X. Zhang, C. Qin, P. Li, Z.-M. Su, D.-X. Zhu, G.-G. Shan, K.-Z. Shao, H. Wu, J. Li, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1–8.

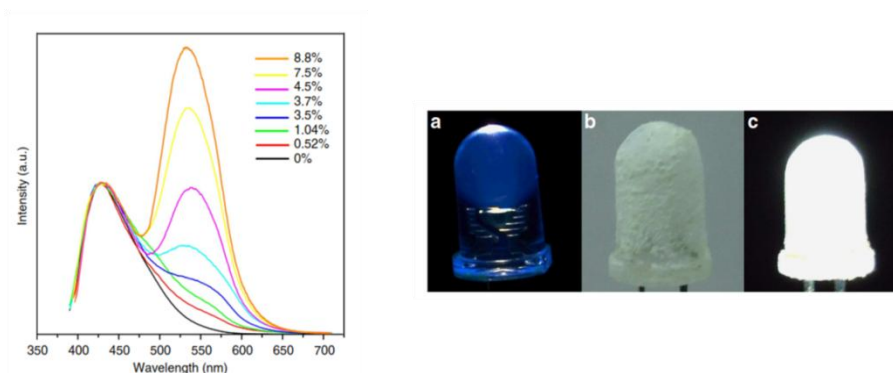


Figure 71 : A gauche : Spectres d'émission de fluorescence d'un MOF après imprégnation d'une quantité croissante de complexes luminescents d'iridium. A droite : Fluorescence blanche d'une LED recouverte du MOF. Extrait de Sun *et al.*<sup>158</sup>

Choi *et al.* ont encapsulé une molécule organique fluorescente, le 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène (DNS) dans le MOF-177<sup>159</sup>. La molécule qui était très sensible au solvant dans lequel elle était solubilisée (solvatochromisme et modification du rendement quantique) devient peu sensible à l'environnement, et ce grâce à l'isolation offerte par le MOF (Figure 72).

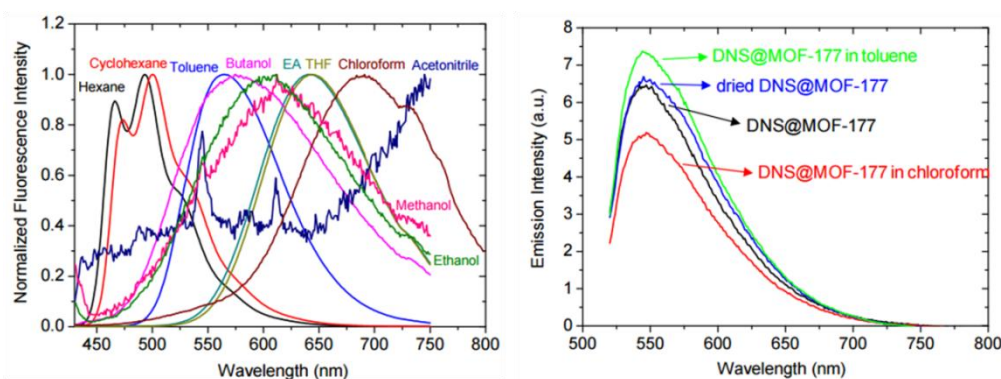


Figure 72 : Spectres normalisés d'émission de fluorescence du 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène dans différents solvants. A droite : spectres d'émission de fluorescence du même fluorophore encapsulé dans le MOF-177 dans différentes conditions. Extrait de Choi *et al.*<sup>159</sup>

#### 4-5- Utilisation des MOFs luminescents comme capteurs chimiques.

Entre autres applications, l'utilisation des MOFs en tant que capteur est de plus en plus explorée<sup>160,161,162,163</sup>. De façon générale, pour utiliser un solide et l'une de ses activités physiques comme capteur moléculaire, ils doivent répondre à plusieurs critères<sup>164</sup>:

<sup>159</sup> J. R. Choi, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 1101–1106.

<sup>160</sup> L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1105–1125.

<sup>161</sup> D. Banerjee, Z. Hu, J. Li, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 10668.

<sup>162</sup> Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1126–1162.

<sup>163</sup> J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, *Chem Soc Rev* **2011**, 40, 926–940.

<sup>164</sup> M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1330.

- L'activité doit être modifiée en présence d'un analyte
- La réponse à la présence de cet analyte doit être spécifique

La grande porosité des MOFs permet de répondre à certains de ces critères. Elle offre une surface spécifique importante, donc permettant la mise en contact de grandes quantités d'analytes avec le fluorophore (inorganique ou organique). Le contrôle de l'hydrophilie/-phobie de la surface interne peut conduire à une re-concentration, idéale pour mesurer des petites concentrations en solution. La partie organique de la charpente peut ainsi favoriser les interactions avec les molécules organiques. Wanderley *et al.* ont synthétisé un MOF à base de cadmium et de (1,1')-binaphtol<sup>165</sup>. Si le ligand seul montre un *quenching* de fluorescence en présence d'aminoalcool, le MOF a une sensibilité environ 200 fois supérieure. L'hypothèse d'une re-concentration des analytes au sein du MOF est confirmée par analyse HPLC du surnageant et du MOF dissout.

En outre, les MOFs peuvent permettre une sélectivité indispensable à la réalisation d'une technologie de détection. Cette sélectivité peut être obtenue grâce à l'exclusion stérique qui discrimine en taille les molécules, ou par une différence d'affinité entre la molécule et la surface fonctionnalisée du pore (comme c'était le cas dans l'exemple précédent où il y avait une sélectivité analyte/solvant). Par exemple, Qiu *et al.* ont pu discriminer les petites amines des grandes par l'activité photophysique du  $\text{Zn}_3(\text{btc})_2$  (btc : benzenetricarboxylate)<sup>166</sup>. Les premières (éthyl- diméthyl- et propylamine) sont capables de diffuser à travers les canaux du MOF et induisent une extinction de la fluorescence (les mécanismes de fluorescence du MOF et de *quenching* ne sont pas explicités) tandis que les secondes (aniline et butylamine) sont stériquement exclues de la structure et laissent la fluorescence inchangée.

Bien que des signaux de transduction originaux aient été développés (interférométrie<sup>167</sup>, quantifications électromécaniques<sup>168</sup>, résonance de plasmons de surface<sup>169</sup> ...), l'immense majorité des méthodes repose sur une modification de l'activité lumineuse du MOF en présence d'analyte. La modification de l'activité photophysique du solide peut aussi s'exprimer de différentes manières : par une modification de la longueur d'onde d'émission (effet bathochrome ou hypsochrome), diminution de l'intensité de fluorescence (*quenching*) ou par formation d'exciplexe.

- MOF à base de lanthanides

Dans le cas des MOFs à base de lanthanide, la longueur d'onde d'émission n'est jamais modifiée par le contenu des pores (les transitions f étant toujours peu sensibles à l'environnement extérieur) et seule une modification, accroissement ou atténuation, de l'intensité d'émission sera détectée. Un analyte peut interagir préférentiellement avec le ligand. Ces interactions peuvent alors entraîner une voie de désexcitation non-radiative qui va donc réduire le transfert énergétique et la fluorescence du lanthanide. A l'inverse, l'interaction peut rigidifier le réseau et améliorer le rendement quantique de

<sup>165</sup> M. M. Wanderley, C. Wang, C.-D. Wu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9050–9053.

<sup>166</sup> L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Commun.* **2008**, 3642.

<sup>167</sup> G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833.

<sup>168</sup> M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. A. Gall, P. J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14404–14405.

<sup>169</sup> L. E. Kreno, J. T. Hupp, R. P. Van Duyne, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 8042–8046.

luminescence<sup>170</sup>. Cela est particulièrement le cas dans les ligands qui possèdent des groupements hydroxyles pendants, sources très importantes de *quenching*, car l'énergie de vibration de la liaison –OH concorde avec les gammes d'émission des lanthanides : l'interaction de l'hydroxyle avec un analyte peut limiter cette vibration<sup>171</sup>. La génération d'interactions entre ces fonctions et des ions<sup>172,173,174</sup> ou des petites molécules organiques<sup>175,176</sup> peut aussi améliorer le rendement quantique de manière sélective.

L'analyte peut aussi modifier directement la sphère de coordination du lanthanide. L'activité photophysique de certains MOFs à base de lanthanide va ainsi être modifiée au contact d'eau<sup>177</sup>, d'autre solvants<sup>178</sup>, ou en fonction du pH<sup>179</sup>. Là-encore, la substitution d'une molécule porteuse d'un groupement hydroxyl par une qui n'en possède pas (ou inversement) va fortement modifier le rendement quantique de luminescence du lanthanide. Ces phénomènes sont toutefois délicats à prévoir et les effets de *quenching*, leurs sensibilités et leurs sélectivités sont souvent découverts *a posteriori*.

- Fluorescence liée au ligand ou à un transfert de charge

Les MOFs présentant une fluorescence liée au ligand ou à un transfert de charge métal-ligand sont rares à avoir été exploités comme capteurs moléculaires. Contrairement aux MOFs à base de lanthanide, la longueur d'onde d'émission peut dépendre parfois du solvant dans lequel est plongé le solide, soit par un décalage solvathochromique<sup>180,181</sup>, soit via la formation d'exciplexe ligand/solvant<sup>182,183</sup>. Toutefois, c'est très souvent une extinction ou une exaltation de la fluorescence qui va être détectée, selon le solvant contenu dans les pores. Les facteurs discriminants sont alors la polarité<sup>184,185</sup> ou la richesse électronique<sup>186</sup> de celui-ci.

<sup>170</sup> W. Liu, T. Jiao, Y. Li, Q. Liu, M. Tan, H. Wang, L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2280–2281.

<sup>171</sup> V. Bekiaris, G. Pistoia, P. Lianos, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3189–3195.

<sup>172</sup> B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 500–503.

<sup>173</sup> W.-G. Lu, L. Jiang, X.-L. Feng, T.-B. Lu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6997–6999.

<sup>174</sup> K.-L. Wong, G.-L. Law, Y.-Y. Yang, W.-T. Wong, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1051–1054.

<sup>175</sup> J.-M. Zhou, W. Shi, H.-M. Li, H. Li, P. Cheng, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 416–426.

<sup>176</sup> J.-M. Zhou, W. Shi, N. Xu, P. Cheng, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8082–8090.

<sup>177</sup> F. N. Shi, L. Cunha-Silva, L. Mafra, T. Trindade, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 150–167.

<sup>178</sup> B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1693–1696.

<sup>179</sup> B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J. L. Jordá, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6476–6479.

<sup>180</sup> K. C. Stylianou, R. Heck, S. Y. Chong, J. Bacsa, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4119–4130.

<sup>181</sup> C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136–7144.

<sup>182</sup> Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 168.

<sup>183</sup> R. Haldar, R. Matsuda, S. Kitagawa, S. J. George, T. K. Maji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11772–11777.

<sup>184</sup> W. Zhang, H. Huang, D. Liu, Q. Yang, Y. Xiao, Q. Ma, C. Zhong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 118–124.

<sup>185</sup> S. Liu, Z. Xiang, Z. Hu, X. Zheng, D. Cao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6649.

Le mécanisme le plus répandu de *quenching* est un transfert d'électron photo-induit. En présence de molécules électro-attractives, le transfert électronique entre le fluorophore et cette dernière entraîne l'extinction détectable de la fluorescence. Le MOF opère donc une discrimination des espèces vis-à-vis de leur potentiel d'oxydoréduction. Cette discrimination a été utilisée pour de très nombreux MOFs luminescents afin de les utiliser comme capteurs de molécules explosives. En effet, les nitro-aromatiques rencontrés couramment dans la confection d'explosifs (trinitrotoluène, dinitrotoluène, trinitrophénol) sont parmi les aromatiques les plus électro-déficients (par rapport au benzène et au toluène).

Pramanik *et al.* ont synthétisé un MOF poreux<sup>186</sup>, de formule  $[Zn_2(oba)_2(bpy)] \cdot DMA$  ( $H_2oba$  = acide 4,4-oxybis-benzoïque;  $bpy$  = 4,4-bipyridine;  $DMA$  = N,N-diméthylacetamide) qui présente une fluorescence à 420 nm après excitation dans l'UV (vraisemblablement liée à un transfert de charge). Déposé en couche mince et mis en contact avec des vapeurs de molécules aromatiques, la fluorescence du MOF décroît avec les aromatiques électro-attracteurs - dinitrotoluène, p-dinitrobenzène, nitrotoluène, m-dinitrobenzène, nitrobenzène - (Figure 73 centre). Les auteurs notent aussi un gain de fluorescence en présence de benzène, qu'ils attribuent à un 'effet antenne' de celui-ci qui sensibilise le MOF (Figure 73 droite).

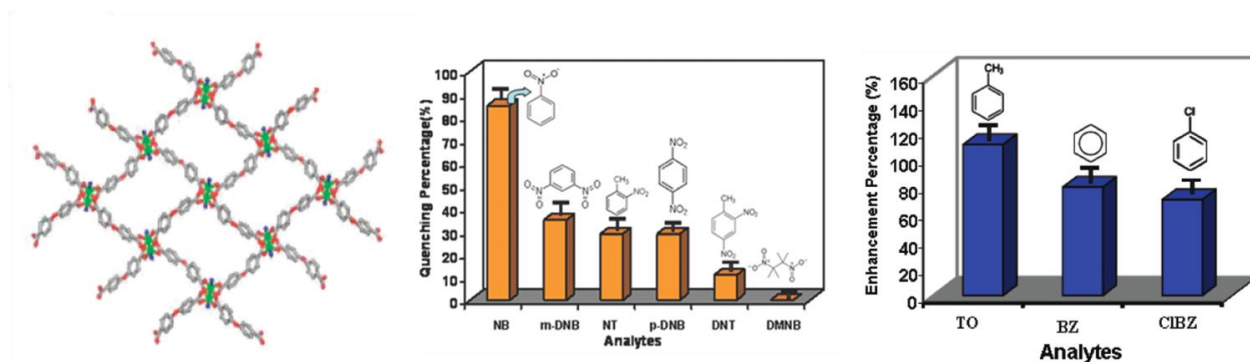


Figure 73 : Structure du  $[Zn_2(oba)_2(bpy)] \cdot DMA$ . Extinction de la fluorescence en présence de nitroaromatiques et exaltation en présence d'aromatiques plus riches en électrons. Extrait de Pramanik *et al.*<sup>186</sup>

De nombreux autres carboxylates de zinc ou de cadmium luminescents ont depuis été synthétisés et étudiés pour détecter les nitroaromatiques. Afin d'améliorer la sélectivité au sein de cette sous-classe d'aromatiques, certains travaux se concentrent sur la synthèse de MOFs dont le ligand possède des fonctions pyridines non-impliquées dans la coordination afin d'établir des liaisons hydrogènes spécifiques avec les nitrophénols<sup>187,188</sup>. Nagarkat *et al.* ont par exemple conçu un dicarboxylate de zirconium équivalent de l'UiO-66 avec un ligand 2-phenylpyridine-5,4'-dicarboxylate<sup>189</sup>. La fluorescence de ligand est éteinte en présence de trinitrophénol et n'est pas affectée par les autres nitroaromatiques. Cette discrimination, outre le *quenching* sélectif induit par la liaison hydrogène, pourrait aussi être expliquée par l'absorption de ce composé dans le proche-UV où est excité le MOF.

<sup>186</sup> S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4153–4155.

<sup>187</sup> M. Venkateswarulu, A. Pramanik, R. R. Koner, *Dalton Trans* **2015**, 44, 6348–6352.

<sup>188</sup> B. Joarder, A. V. Desai, P. Samanta, S. Mukherjee, S. K. Ghosh, *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21, 965–969.

<sup>189</sup> S. S. Nagarkar, A. V. Desai, S. K. Ghosh, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8915.



D'autres molécules peuvent être détectées. Certains MOFs montrent ainsi une extinction de leur luminescence lorsqu'ils sont plongés dans des solvants spécifiques comme l'acétone<sup>190</sup>, les solvants polaires (eau, acétonitrile)<sup>191</sup> ou lorsqu'ils sont soumis à des composés organiques volatils (COVs), comme le benzène ou le nitrobenzène<sup>192</sup>. Les mécanismes ne sont pas toujours explicités.

L'introduction d'une molécule au sein d'un MOF peut aussi entraîner une déformation de son réseau cristallin. La modification des interactions internes à ce réseau, qui régissaient les propriétés de luminescence du MOF, peut ainsi induire une diminution ou une augmentation de la fluorescence<sup>193</sup>, ou un décalage de la longueur d'onde d'émission<sup>194</sup>. Douvali *et al.* ont synthétisé un solide à partir de magnésium et du ligand dihydrotéréphtalate<sup>195</sup>. La fluorescence de ce MOF provient d'un mécanisme de transfert de proton photo-induit ("*Excited-State Intramolecular Proton Transfert*" – ESIPT). La structure de ce MOF est de plus flexible (Figure 74 gauche), et il n'émet plus de fluorescence sous sa forme désolvatée. En effet, les ligands deviennent alors trop proches entre eux et fournissent des voies de désexcitation non-radiatives. Le solide peut toutefois se rouvrir en présence d'eau et réémet alors un rayonnement de fluorescence lorsque les ligands se sont suffisamment éloignés les uns des autres (Figure 74 droite).

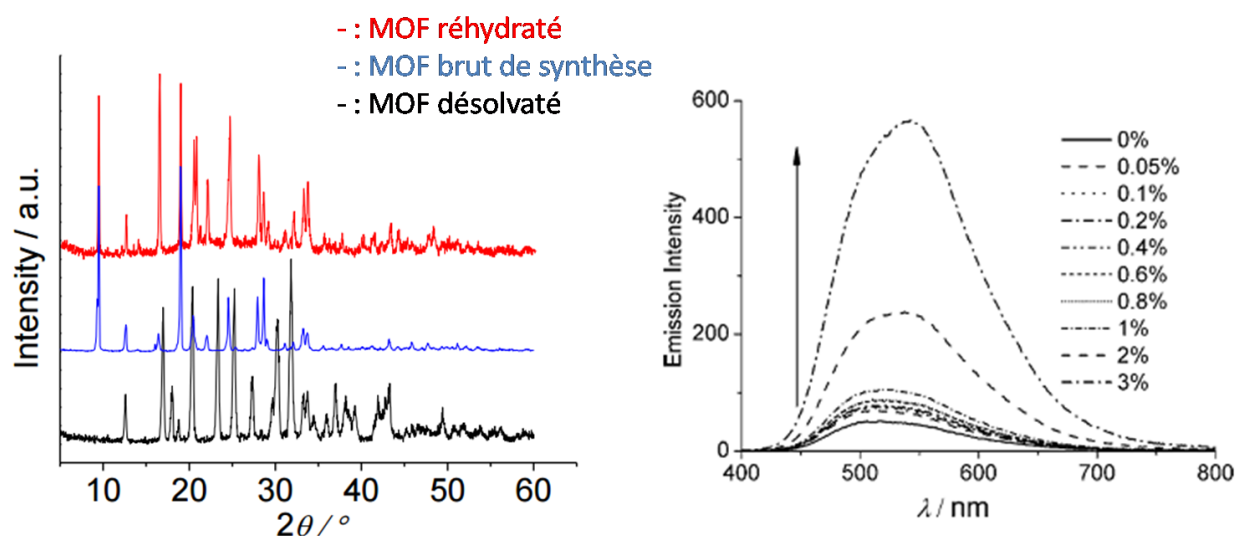


Figure 74 : A gauche : diagramme de diffraction des RX sur poudre du MOF  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})$  brut de synthèse, désolvaté puis réhydraté. A droite : spectres de fluorescence du MOF en fonction du taux d'eau dans une solution d'éthanol. Extrait de Douvali *et al.*<sup>195</sup>

<sup>190</sup> F.-Y. Yi, W. Yang, Z.-M. Sun, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23201.

<sup>191</sup> W. Zhang, H. Huang, D. Liu, Q. Yang, Y. Xiao, Q. Ma, C. Zhong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 171, 118–124.

<sup>192</sup> F.-Y. Yi, Y. Wang, J.-P. Li, D. Wu, Y.-Q. Lan, Z.-M. Sun, *Mater Horiz* **2015**, 2, 245–251.

<sup>193</sup> J. Cui, Z. Lu, Y. Li, Z. Guo, H. Zheng, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7967.

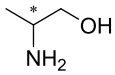
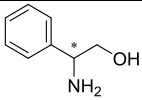
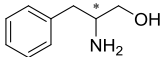
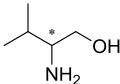
<sup>194</sup> J.-H. Wang, M. Li, D. Li, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1793.

<sup>195</sup> A. Douvali, A. C. Tsipis, S. V. Eliseeva, S. Petoud, G. S. Papaefstathiou, C. D. Malliakas, I. Papadas, G. S. Armatas, I. Margiolaki, M. G. Kanatzidis, T. Lazarides, M. J. Manos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1651–1656.



L'introduction d'un ligand chiral peut permettre une discrimination énantiosélective. Par exemple le MOF synthétisé par Wanderley *et al.*, évoqué précédemment<sup>165</sup>, est un tétracarboxylate de cadmium dont le cœur organique est un dérivé du binaphtol, chiral. La détection des aminoalcools par extinction de la fluorescence est alors énantiosélective (Tableau 7) (propriété que possédait déjà le ligand seul).

Tableau 7: Constantes de Stern-Volmer liées à l'extinction de la fluorescence du MOF en présence d'aminoalcool chiral. Extrait de Wanderley *et al.*<sup>165</sup>

$K_{SV}$				
R	19 400	31 000	680	1 660
S	15 500	27 000	490	530

Les cations peuvent aussi être détectés, pour peu qu'ils puissent se lier avec des fonctions libres du ligand. Par exemple, un UiO-66 fonctionnalisé par deux fonctions thiols au niveau du cycle benzénique<sup>196</sup>, a montré des bonnes capacités d'adsorption d'ion  $Hg^{2+}$ , par l'établissement d'interactions type acide-base de Lewis. La fluorescence du ligand est alors éteinte lorsque cet ion lourd est présent (couplage spin/orbite, transfert d'énergie ou d'électron). Dans un autre exemple, Lu *et al.* ont synthétisé un solide isoréticulaire du MIL-53 à l'aluminium (chaîne inorganique) construit sur un ligand possédant une pince bipyridine accessible (la 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate). La fluorescence du ligand est alors éteinte sélectivement en présence d'ions  $Fe^{2+}$  dans le milieu et reste insensible à la présence d'autres cations ( $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ).

<sup>196</sup> K.-K. Yee, N. Reimer, J. Liu, S.-Y. Cheng, S.-M. Yiu, J. Weber, N. Stock, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7795–7798.

## 5- MOFs à base de tétrazine

Quelques MOFs contenant des noyaux tétrazines ont déjà été reportés. Ceux-ci sont donc synthétisés à partir de dérivés pyridinyltétrazine (la fonction complexante est une pyridine, moins basique que les carboxylates) et de cations divalents<sup>197,198,199,200,201,202,203</sup>.

En faisant réagir l'acide triptycènedicarboxylique, du nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et la bis(4-pyridyl)-s-tétrazine (4,4'-dptz), Vagin *et al.* ont obtenu un solide composé de feuillets 2D de (triptycenedicarboxylato)-zinc, reliés entre eux par des "piliers" de tétrazine<sup>201</sup>. Chang *et al.* ont aussi synthétisé un MOF<sup>199</sup>, dans lequel les tétrazines 4,4'-dptz pontent deux feuillets de  $[\text{Zn}_4(\text{bpta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{H}_4\text{bpta}$  = acide 1,1'-biphényl-2,2',6,6'-tétracarboxylique). Pareillement, Kar *et al.* ont préparé un MOF<sup>200</sup>,  $[\text{Mn}(\text{dptz})(\text{N}_3)_2]$ , où des feuillets d'azide de manganèse sont connectés via cette même 4,4'-dptz.

Quelques MOFs construits à partir des briques inorganiques issus du système M/S/Cu (M = W, Mo) ont été synthétisés. La 4,4'-dptz pontent deux briques pour former des réseaux tridimensionnels<sup>204,205</sup>. Par exemple, Lu *et al.* ont synthétisé un MOF présentant des canaux  $[(\text{WS}_4\text{Cu}_4)\text{I}_2(4,4'\text{-dptz})_3] \cdot 3(\text{DMF})$  à partir de la tétrazine et de deux précurseurs métalliques (Figure 75). Par effet solvatochrome, le seuil d'absorption de la lumière est modifié en fonction du solvant contenu dans le solide, et la couleur varie d'un rouge clair à un violet sombre.

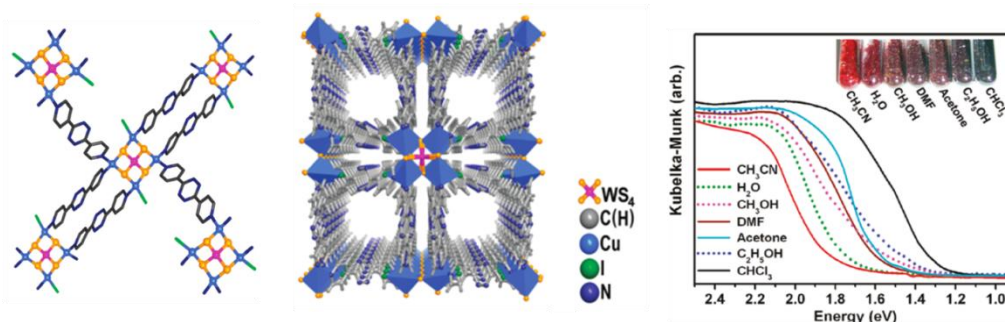


Figure 75 : A gauche et au centre: Structure du MOF  $[(\text{WS}_4\text{Cu}_4)\text{I}_2(4,4'\text{-dptz})_3] \cdot 3(\text{DMF})$ . A droite: Comportement solvatochrome en fonction du solvant contenu dans les pores. Extrait de Lu *et al.*

Seuls deux cas de MOFs à base de tétrazines dont la luminescence a été étudiée ont été recensés. Li *et al.* ont synthétisé plusieurs réseaux hybrides 3D interpénétrés non-poreux à partir de zinc<sup>202</sup>, de ligand biphényl dicarboxylate et de 4,4'-dptz ou de 3,3'-dptz. Les auteurs notent alors une modification du spectre entre celui de la tétrazine seule à l'état solide et ceux des solides hybrides.

<sup>197</sup> Y. Hijikata, S. Horike, M. Sugimoto, M. Inukai, T. Fukushima, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3634–3642.

<sup>198</sup> J. Cui, L. Huang, Z. Lu, Y. Li, Z. Guo, H. Zheng, *CrystEngComm* **2012**, 14, 2258.

<sup>199</sup> Z. Chang, D.-S. Zhang, Q. Chen, R.-F. Li, T.-L. Hu, X.-H. Bu, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7555–7562.

<sup>200</sup> P. Kar, M. G. B. Drew, C. J. Gómez-García, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1640–1649.

<sup>201</sup> S. I. Vagin, A. K. Ott, S. D. Hoffmann, D. Lanzinger, B. Rieger, *Chem. - Eur. J.* **2009**, 15, 5845–5853.

<sup>202</sup> J. Li, Y. Peng, H. Liang, Y. Yu, B. Xin, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 2712–2719.

<sup>203</sup> Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4172–4174.

<sup>204</sup> J. Li, D. Jia, S. Meng, J. Zhang, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, C. Zhang, *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21, 7914–7926.

<sup>205</sup> Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4172–4174.

Calahorro *et al.* ont synthétisé trois solides<sup>206</sup> à base de 3,3'-(s-tétrazine-3,6-diyl)dibenzoate (dptz) et de zinc (deux solides) ou de lanthane (un solide). Dans tous les cas, les solides ont un spectre d'émission large (de 400 à 550nm) après excitation à 310nm. Les auteurs évoquent une fluorescence due à la tétrazine bien qu'un mécanisme de transfert de charge soit envisageable (par rapport au ligand seul, la fluorescence est plus intense et la longueur d'onde d'émission très décalée).

Le changement chromatique lors de l'oxydation d'une dihydrotétrazine en une tétrazine a été utilisé dans la conception d'un capteur de molécules oxydantes. Nickerl *et al.* ont synthétisé un UiO-66 en substituant (lors de la synthèse) une partie des ligands téréphtalates par la dihydro-s-tétrazine-3,6-dicarboxylate<sup>207</sup> (Figure 76). De couleur jaune, la dihydrotétrazine peut être oxydée au sein du solide au contact de solutions ( $\text{Br}_2$ , peroxyde d'hydrogène) ou de gaz ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) oxydants.

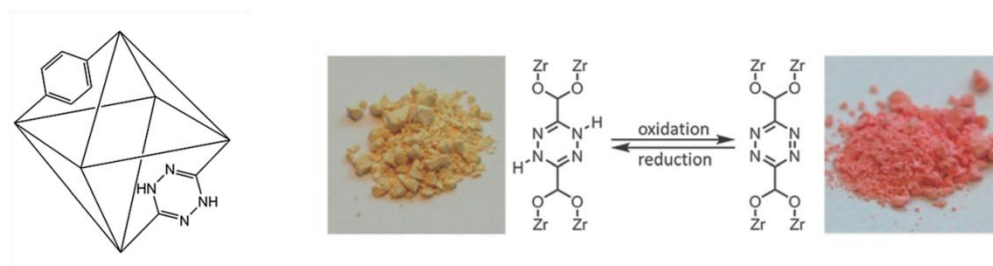


Figure 76 : A gauche : UiO-66 dopé par un ligand dihydro-s-tétrazine dicarboxylate. A droite : oxydation de la dihydrotétrazine au sein du MOF. Extrait de Nickerl *et al.*<sup>207</sup>

Clements *et al.* ont aussi profité de la réactivité de la tétrazine pour effectuer un traitement post-synthèse<sup>208</sup>. Après avoir synthétisé un complexe de type Hoffman partant de fer, d'or et de 4,4'-dptz, le solide a été soumis au 2,5-norbornadiène afin d'effectuer une réaction de Diels-Alder en demande inverse. Le solide ainsi construit sur une pyridazine possède des propriétés de *spin crossover* intéressantes (Figure 77).

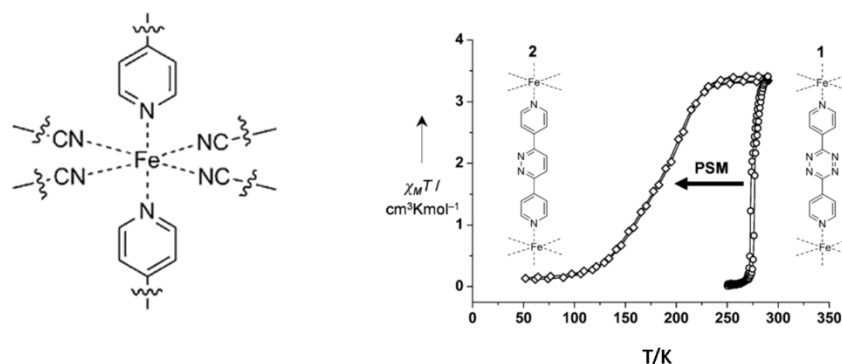


Figure 77 : Environnement local du fer dans un solide de Hoffman. Effet de la modification de la tétrazine par réaction de Diels-Alder sur le comportement magnétique du MOF. Extrait de Clements *et al.*<sup>208</sup>

<sup>206</sup> A. J. Calahorro, A. Peñas-Sanjuan, M. Melguizo, D. Fairen-Jimenez, G. Zaragoza, B. Fernández, A. Salinas-Castillo, A. Rodríguez-Diéguez, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 546–548.

<sup>207</sup> G. Nickerl, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem Commun* **2015**, 51, 2280–2282.

<sup>208</sup> J. E. Clements, J. R. Price, S. M. Neville, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10164–10168.

## Conclusion et projet de thèse

Ce chapitre bibliographique avait pour vocation de présenter les molécules basées sur un cœur tétrazine d'une part et les solides hybrides poreux d'autre part.

Tout d'abord, nous avons pu constater que la chimie des tétrazines offrait des voies de synthèses variées et permettait, en choisissant la méthode la plus judicieuse, d'accéder à un large panel de tétrazines substituées. Certaines de ces méthodes sont relativement douces (température, réactifs) et semblent très appropriées pour être appliquées à l'échelle du multigramme, nécessaire pour ensuite les utiliser pour la préparation de matériaux. Les propriétés les plus remarquables de certains dérivés de tétrazine sont leurs propriétés photophysiques. Celles substituées par des hétéroéléments (S,O,Cl) présentent une fluorescence dans le visible avec des rendements quantiques relativement élevés pour certaines, et classent alors la tétrazine parmi les fluorophores organiques les plus petits recensés actuellement. De plus, cette fluorescence peut être modulée en présence de certaines espèces par un mécanisme de transfert photo-induit. La tétrazine étant une espèce plutôt appauvrie en électron (surtout à l'état excité), la fluorescence est éteinte par des espèces riches en électrons. Il est alors à noter que si ce *quenching* des fluorophores est répandu, il est relativement rare que cela soit par des molécules à haut potentiel d'oxydoréduction que ce phénomène soit induit, les fluorophores organiques étant plus généralement des espèces riches en électrons. De nombreux travaux de synthèse ont permis d'améliorer la sensibilité de ce système jusqu'à détecter des espèces telles que le benzène. Cependant, la conception de nouvelles tétrazines ne suffit parfois plus à augmenter la sensibilité. En effet, la détection homogène en solution sera *in fine* limitée par la diffusion, même pour les tétrazines les plus performantes. Cette barrière doit donc être surpassée par d'autres moyens, par exemple en l'intégrant dans un système hétérogène.

Les MOFs constituent des matériaux de choix pour cet objectif. En effet, cette nouvelle classe de solides offre, par sa nature hybride, la possibilité d'intégrer un fluorophore organique dans sa charpente et, par sa porosité, l'espace disponible pour accueillir les espèces à détecter et les mettre en lien étroit avec le fluorophore (dépassant ainsi la contrainte de la diffusion). De plus, les travaux réalisés sur les MOFs depuis l'émergence de cette chimie ont permis de cerner les paramètres gouvernant la stabilité des MOFs, par exemple en milieu aqueux, avec notamment l'utilisation de cations tri- ou tétravalents.

L'objectif de cette thèse sera alors d'incorporer des tétrazines, substituées spécialement dans cette optique, dans une structure de type MOF. L'accent sera mis sur l'obtention de solides bien cristallisés (afin d'établir des relations structures/propriétés), poreux (ou du moins accessibles à des espèces en solution) et stables (par l'utilisation préférentielle de métaux tri- ou tétravalents tels que le zirconium ou l'aluminium), et au-delà, de faire des études photophysiques préliminaires en présence de polluants modèles afin d'évaluer leur utilisation potentielle en tant que capteurs.



## Chapitre 2

---

Synthèse et caractérisation d'un  
nouveau MOF à base de tétrazine avec  
un lien S-Tz



## Partie 2 – Synthèse et caractérisation d'un nouveau MOF à base de tétrazine avec un lien S-Tz

Ce chapitre traitera de la synthèse et de l'étude des propriétés d'un MOF à base de zirconium et d'une tétrazine fonctionnalisée de part et d'autre par deux acides carboxyliques via un pont thiol. L'objectif du travail de thèse étant de synthétiser des MOFs construits à partir de ligands tétrazine, les premiers essais ont été entrepris avec l'acide s-tétrazine-3,6-dicarboxylique (Figure 78), tétrazine la plus simple avec laquelle un MOF dicarboxylate peut être construit. Non-fluorescente, nous pouvions espérer que la complexation au cation puisse modifier les niveaux énergétiques des orbitales et rétablir une fluorescence. Toutefois, cette molécule s'est révélée trop instable (et le dérivé ester méthylique, plus stable mais pas réactif) dans les conditions de synthèse testées. Il est à noter que Clements *et al.* ont synthétisé un carboxylate de zirconium à ligand mixte d'acide téréphtalique et d'acide s-dihydrotétrazine-3,6-dicarboxylique<sup>209</sup> qu'ils ont pu ensuite oxyder en s-tétrazine-3,6-dicarboxylate (voir Chapitre 1). Comme présentée dans le chapitre bibliographique, la présence d'un hétéroélément tel que S, O ou Cl sur la tétrazine garantit des propriétés de fluorescence à la tétrazine. Notre travail s'est alors tourné vers l'acide s-tétrazine-3,6- dithioglycolique H<sub>2</sub>STz (Figure 78), dont la synthèse est rapide et peut être effectuée à l'échelle de plusieurs grammes, quantité préconisée pour entreprendre des travaux de synthèse exploratoire et d'optimisation. Les tétrazines soufrées présentent généralement une fluorescence peu intense (le rendement quantique étant souvent inférieur à celui de tétrazines chlorées ou oxygénées), mais la facilité de synthèse de ce ligand en fait une molécule de choix pour explorer la réactivité d'acides carboxyliques à cœur tétrazine avec des cations tri- ou tétravalents.

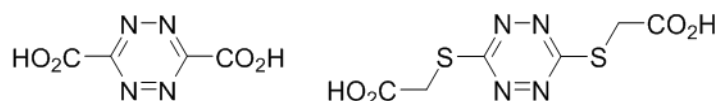


Figure 78 : A gauche: l'acide s-tétrazine-3,6-dicarboxylique. A droite : l'acide s-tétrazine-3,6-dithioglycolique H<sub>2</sub>STz.

Le chapitre débutera par la synthèse de cette tétrazine et l'étude de ses propriétés de fluorescence. La réactivité de ce ligand avec le zirconium a été évaluée et un MOF a pu être isolé : nous présenterons ensuite les caractérisations et l'étude des propriétés spectroscopiques de ce MOF, en s'attachant à comparer ses performances en tant que capteur à celles de la tétrazine initiale. Ces études poseront la démonstration de principe de l'utilisation d'un MOF à base de tétrazine pour la détection de molécules riches en électrons.

<sup>209</sup> J. E. Clements, J. R. Price, S. M. Neville, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10164–10168.



# 1 – Tétrazine H<sub>2</sub>STz : synthèses et propriétés

## 1-1- Synthèse

La synthèse est inspirée de la procédure reportée dans la littérature<sup>210</sup>.

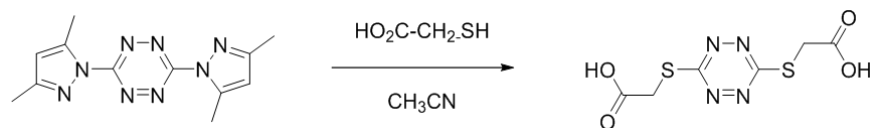


Figure 79 : Synthèse de la tétrazine H<sub>2</sub>STz.

La synthèse implique une substitution nucléophile aromatique sur la 3,6-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)-s-tétrazine (tétrazine de Hiskey), à température ambiante et sans ajout de base (Figure 79). L'acide s-tétrazine-3,6-dithioglycolique est obtenu après une double substitution aromatique, au bout d'une heure. Le solide est filtré et rincé à l'acétonitrile (rendement final : 43%). La spectroscopie RMN <sup>1</sup>H indique la présence d'un produit secondaire inconnu, à hauteur de 5%, qui n'a pu être évité, quelles que soient les conditions de synthèse.

## 1-2- Electrochimie

Les propriétés électrochimiques de H<sub>2</sub>STz ont été évaluées par voltamétrie cyclique. Comme attendu, le cyclovoltamogramme (Figure 80) présente un pic de réduction réversible, correspondant à la transformation de la tétrazine en son radical anion Tz<sup>•-</sup>. Le potentiel de réduction de -1,31V vs Fc/Fc<sup>+</sup> est dans la gamme des potentiels attendus pour des tétrazine soufrées (-1,20V pour la tétrazine MeS-Tz-SMe par exemple<sup>211</sup>).

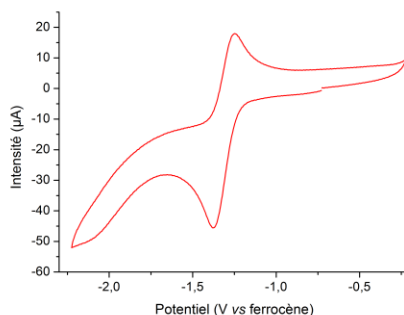


Figure 80 : Cyclovoltamogramme de la tétrazine H<sub>2</sub>STz enregistré dans l'acétonitrile, en présence de tétra(n-butyl)ammonium hexafluorophosphate à une concentration de 0,1 M. [H<sub>2</sub>STz] = 10 mM, vitesse de balayage = 50 mV.s<sup>-1</sup>

<sup>210</sup> S. G. Tolshchina, R. I. Ishmetova, N. K. Ignatenko, A. V. Korotina, I. N. Ganebnykh, V. A. Ol'shevskaya, V. N. Kalinin, G. L. Rusinov, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 60, 985–991.

<sup>211</sup> Y.-H. Gong, F. Miomandre, R. Méallet-Renault, S. Badré, L. Galmiche, J. Tang, P. Audebert, G. Clavier, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 6121–6128.

### 1-3- Propriétés spectroscopiques

Les propriétés spectroscopiques de la tétrazine  $H_2STz$  ont été étudiées dans l'éthanol de qualité spectroscopique, à une concentration de  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (Figure 81).

Le spectre d'absorption UV-visible présente deux bandes principales d'absorption, en accord avec la littérature, l'une centrée à 409 nm ( $\epsilon = 820 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) correspondant à la transition  $\pi-\pi^*$  et l'autre moins intense, centrée à 525 nm ( $\epsilon = 480 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), correspondant à la transition  $n-\pi^*$ .

Après excitation à 525 nm, la tétrazine présente une faible fluorescence à 580 nm. Le rendement quantique, de  $0,4 \pm 0,2\%$ , est caractéristique des tétrazines substituées par des thiols<sup>211</sup>.

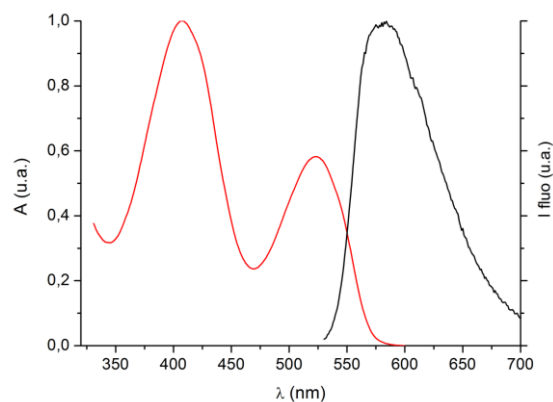


Figure 81 : Spectre d'absorption UV-visible (en rouge) et fluorescence après excitation à 520 nm (en noir) de la tétrazine  $H_2STz$ .

A l'aide d'un montage composé d'un laser pulsé titane-saphir et d'un dispositif de comptage de photon unique, le déclin de fluorescence a pu être résolu temporellement. L'ajustement mathématique du signal par le programme GLOBALS (qui permet de déconvoluer le signal en prenant en compte la contribution du pulse laser) indique la contribution de deux populations au signal de fluorescence : une composante courte avec un temps caractéristique de 0,88 ns et une composante longue avec un temps caractéristique de 4,18 ns (Figure 82).

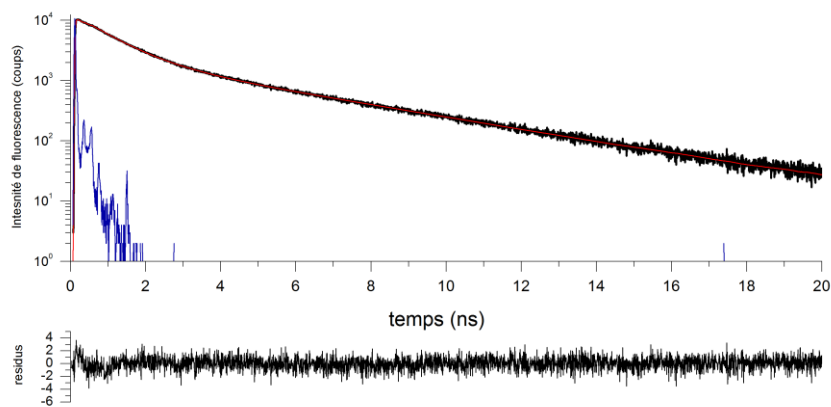


Figure 82 : En haut : Fluorescence résolue en temps après excitation à 409 nm (en noir), fonction d'appareil du montage (en bleu) et ajustement mathématique par convolution des deux signaux avec le logiciel GLOBALS (en rouge). En bas : Résidu de l'ajustement mathématique.

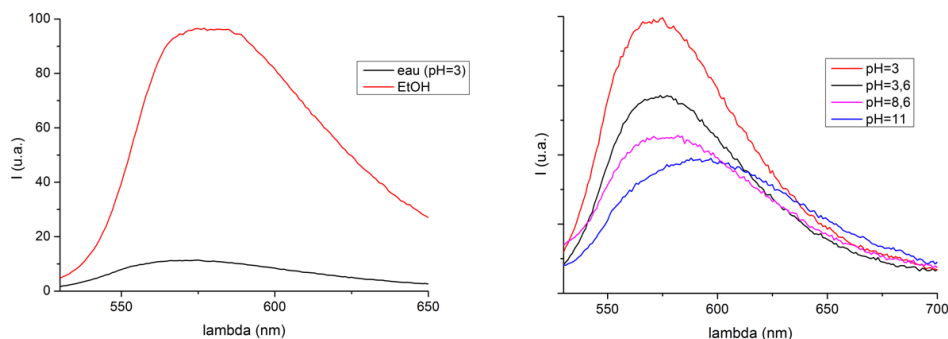
$$I(t) = 8,06 \exp\left(-\frac{t}{0,88}\right) + 2,12 \exp\left(-\frac{t}{4,18}\right)$$

L'existence de ces deux types de populations distinctes, dans des proportions 80/20 est assez inhabituelle pour des tétrazines en solution, qui présentent généralement une population homogène. Cela pourrait s'expliquer par deux types de conformations différentes de la tétrazine H<sub>2</sub>STz, ou par la présence du produit secondaire détecté en RMN <sup>1</sup>H, peut-être lui-même fluorescent.

- Fluorescence dans l'eau et en fonction du pH

La fluorescence de la tétrazine a ensuite été évaluée dans un mélange eau:DMSO (en proportion 8:2), le DMSO étant nécessaire à la solubilisation du produit. Le spectre présente un maximum d'émission très légèrement décalé vers le bleu, de l'ordre de 5 nm, par rapport à celui enregistré dans l'éthanol. De plus, à concentration égale, l'intensité de cette fluorescence est largement inférieure, de l'ordre de dix fois moindre, à celle enregistrée dans l'éthanol (Figure 83, gauche).

Lorsque le pH est ajusté afin de moduler l'état de protonation des acides carboxyliques de la tétrazine, l'intensité de fluorescence est modifiée : elle décroît lorsque le pH augmente. Pour un pH très élevé (pH = 11), le maximum d'émission est aussi décalé vers le rouge (Figure 83, à droite). L'état de protonation de H<sub>2</sub>STz, dont les deux pKa sont de 4,2 et 6 (déterminés par dosage pHmétrique), influe sur le rendement quantique de la tétrazine. Exception faite du pH de 11, les formes des spectres et la longueur d'onde maximum d'émission de la fluorescence sont identiques.



**Figure 83 :** A gauche : Fluorescence comparée de H<sub>2</sub>STz dans l'eau et dans l'éthanol (excitation à 409 nm, toutes les autres conditions expérimentales étant conservées identiques). A droite : Fluorescence de H<sub>2</sub>STz dans l'eau en fonction du pH (excitation à 409 nm)

#### 1-4- Quenching

Au sein du laboratoire du PPSM, de nombreux travaux ont montré que l'ajout croissant de molécules riches en électrons pouvait induire une extinction de la fluorescence des tétrazines par un mécanisme de transfert d'électrons photo-induit, ceci permettant leur détection. Afin de juger ces

performances de la tétrazine  $H_2STz$ , deux familles de molécules ont été testées : les amines, aromatiques ou non, et le phénol.

Une solution de  $H_2STz$  est préparée dans l'éthanol, à une concentration de  $0,23 \text{ mmol.L}^{-1}$ . A cette solution est ajoutée une quantité croissante de *quencher*, soit à partir d'une solution concentrée de celui-ci, afin que l'effet de dilution sur la fluorescence soit négligeable, soit sous une forme pure (liquide ou solide).

- *Quenching* par les amines

L'influence de trois amines sur la fluorescence de la tétrazine a été testée : la N,N-diméthyl aniline (DMA), la triphénylamine (TPA) et la triéthylamine (TEA).

Lors de l'ajout de diméthyl-aniline ou de triphénylamine, on note bien une diminution croissante de l'intensité de fluorescence de la tétrazine (Figure 84). L'extinction de cette fluorescence suit une loi de type Stern-Volmer. La quantité  $I_0/I-1$ , où  $I_0$  est l'intensité de fluorescence initiale et  $I$  celle après ajout du *quencher*, est linéaire avec la concentration en *quencher*, et ce avec un coefficient  $K_{SV}$  dit coefficient de Stern-Volmer.

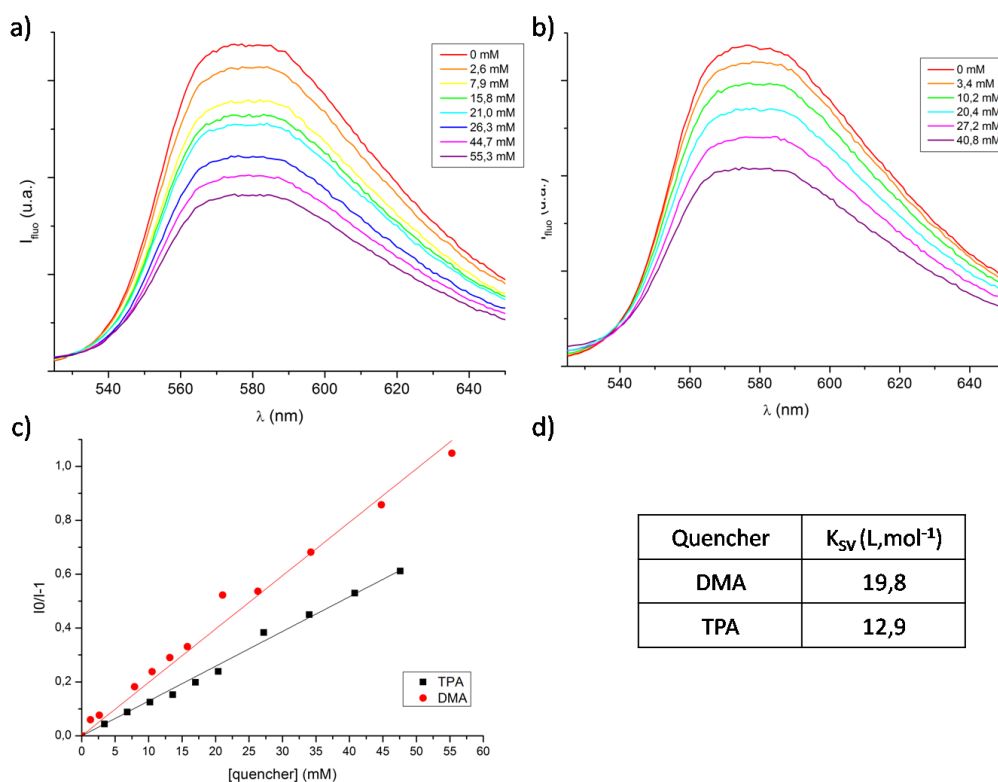


Figure 84 : Fluorescence de  $H_2STz$  dans l'éthanol a) en fonction de la concentration en DMA. b) en fonction de la concentration en TPA. c) Tracé de Stern-Volmer correspondant aux extinctions de fluorescence de  $H_2STz$  en présence des deux amines. d) Constantes de Stern-Volmer associée.  $[H_2STz] = 2,3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Les valeurs de ces constantes de Stern-Volmer sont assez faibles. Il faut en effet atteindre des concentrations assez importantes en amines aromatiques (de l'ordre de plusieurs dizaines de mmol.L<sup>-1</sup>, soit une cinquantaine d'équivalents par rapport à la tétrazine) pour détecter un effet notable sur la fluorescence.

D'autres tétrazines présentent des constantes de Stern-Volmer plus élevées pour ce type d'amines aromatiques. Les constantes de Stern-Volmer des chlorométhoxytétrazines sont autour de 1000 L.mol<sup>-1</sup> lorsque la fluorescence est éteinte par la triphénylamine<sup>211,212</sup>. La littérature indique qu'il y a une différence de 0,2 à 0,3 V entre le potentiel des tétrazines soufrées à l'état excité (de -1,2 V à -1,3 V) et celui des chloroalkoxytétrazines (environ -1 V). Cette différence va dans le sens d'une moins bonne réactivité des tétrazines soufrées dans la réaction de transfert d'électrons photo-induit. De plus, la différence de durée de vie de l'état excité peut aussi justifier cette différence. En effet, la fluorescence des chloroalkoxytétrazine a une durée de vie d'une centaine de nanosecondes et facilite donc l'occurrence de réactions photo-induites, à l'inverse de la H<sub>2</sub>STz dont la durée de vie de l'état excité n'excède pas quelques nanosecondes.

L'ajout croissant de triéthylamine induit une extinction de la fluorescence bien plus efficace que les amines aromatiques précédentes (Figure 85). Toutefois, le tracé  $I_0/I-1$  en fonction de la concentration en triéthylamine s'écarte très rapidement de la linéarité et ne laisse pas penser à un mécanisme de réaction photo-induite. Les propriétés basiques de la triéthylamine peuvent par contre être facteur d'une réaction acido-basique avec la H<sub>2</sub>STz dont les propriétés dépendent de l'état de protonation (voir fluorescence en fonction du pH dans l'eau). La réaction acido-basique entraîne aussi une protonation de la triéthylamine, qui n'est alors plus disponible pour un transfert d'électron. Le diagramme de Stern-Volmer est alors erroné car il est tracé en fonction de la quantité totale de TEA (neutre et cationique).

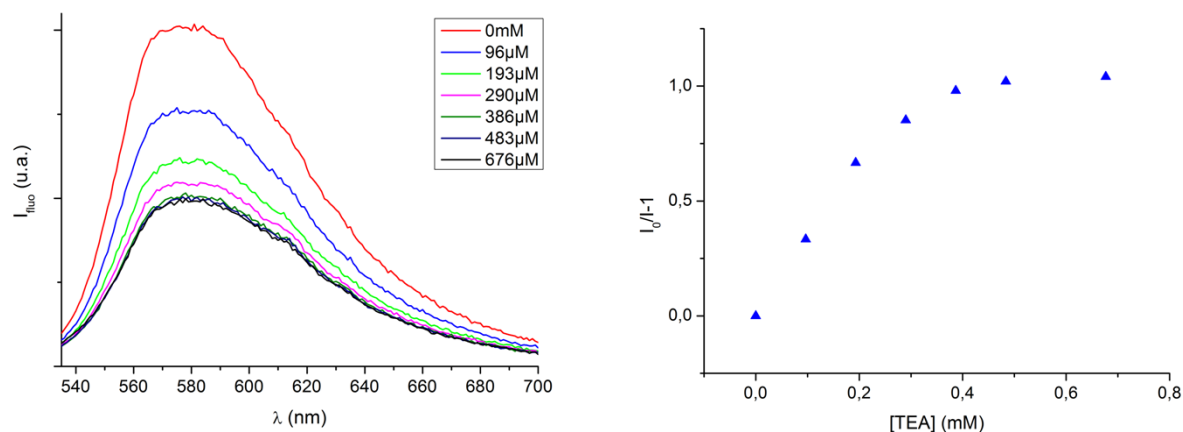


Figure 85 : A gauche : Fluorescence H<sub>2</sub>STz en fonction de la concentration en triéthylamine. A droite : Tracé de Stern-Volmer correspondant

<sup>212</sup> P. Audebert, F. Miomandre, G. Clavier, M.-C. Vernières, S. Badré, R. Méallet-Renault, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 5667–5673.

- *Quenching* par le phénol

L'extinction de la fluorescence a aussi été évaluée par ajout croissant de phénol au sein de la solution éthanolique de  $H_2STz$  (Figure 86). Là-encore, la concentration croissante de phénol induit une extinction de la fluorescence de la tétrazine. Toutefois, la gamme de concentrations à laquelle l'extinction est notable est supérieure à celle constatée pour les amines aromatiques (de l'ordre de la mole par litre).

La même expérience a été effectuée à partir de la tétrazine en milieu aqueux. Là-encore, on note une extinction de la fluorescence et ce pour des concentrations plus faibles : la constante de Stern-Volmer est environ deux fois plus élevée que pour la même expérience effectuée dans l'éthanol. Les propriétés acides du phénol peuvent là-encore entrer en jeu pour expliquer le phénomène (différents états de protonation du phénol ou de la tétrazine).

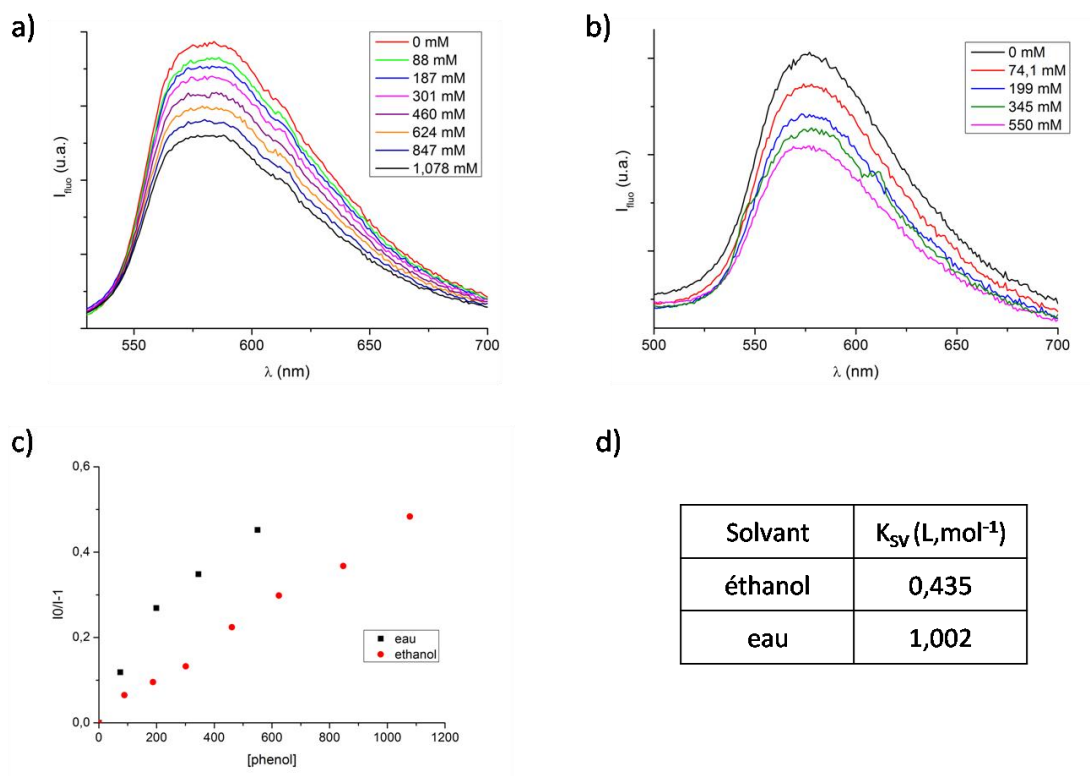


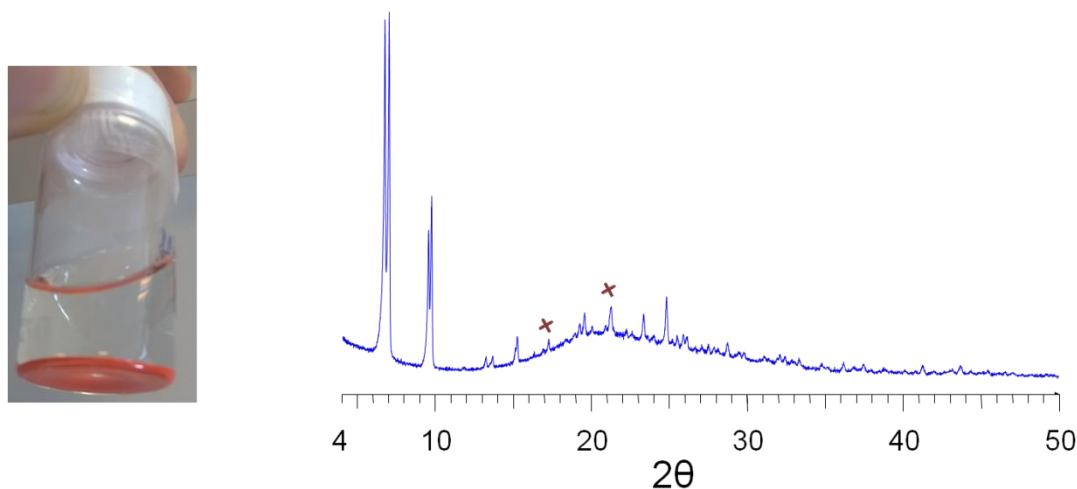
Figure 86 : Fluorescence de  $H_2STz$  en fonction de la concentration en phénol a) dans l'éthanol b) dans l'eau. c) Tracé de Stern-Volmer correspondant aux extinctions de fluorescence de  $H_2STz$  en présence de phénol dans l'eau et l'éthanol. d) Constantes de Stern-Volmer associées.

## 2- Synthèse d'un nouveau MOF à base de zirconium et de la tétrazine H<sub>2</sub>STz

### 2-1- Synthèse exploratoire

L'objectif du travail de thèse est d'obtenir des MOFs à partir de cations incolores tri- ou tétravalents, afin de favoriser l'obtention d'un solide stable chimiquement dont les propriétés spectroscopiques seraient dictées par la tétrazine. Ainsi, une recherche préliminaire a été entreprise afin d'explorer la réactivité de la tétrazine H<sub>2</sub>STz avec l'aluminium, le titane et le zirconium, métaux qui répondent à ces critères. Si avec les deux premiers (Ti et Al), les premiers résultats étaient suffisamment décevants (pas de solide obtenu ou solides amorphes) pour ne pas poursuivre l'étude, des résultats prometteurs ont été obtenus à partir d'un précurseur de zirconium.

En effet, lorsque la tétrazine H<sub>2</sub>STz est placée en présence de ZrCl<sub>4</sub> dans du DMF dans un réacteur solvothermal, on obtient au terme d'une nuit de chauffage à des températures modérées (entre 60°C et 100°C) une poudre polycristalline orange (Figure 87 gauche) dont le diagramme de diffraction des RX sur poudre nous indique qu'il s'agit d'un solide relativement bien cristallisé (Figure 87 droite).



*Figure 87 : A gauche : poudre polycristalline issue de la réaction entre H<sub>2</sub>STz et ZrCl<sub>4</sub>. A droite : Diagramme de diffraction des RX sur poudre du composé obtenu après réaction de H<sub>2</sub>STz et le ZrCl<sub>4</sub> en suspension dans le DMF. Les croix rouges indiquent les pics de diffraction liés au produit de bicyclisation de la tétrazine (voir Figure 88).*

Lors de la synthèse, le ligand H<sub>2</sub>STz peut aussi subir une bicyclisation sur le cycle tétrazine, ce qui conduit à un solide cristallisé (indiqué par des croix rouges sur le diffractogramme de la Figure 87). Ce produit est insoluble dans les solvants usuels et l'optimisation de la synthèse du MOF implique de limiter ou empêcher la formation de ce produit. La structure du composé a été résolue par diffraction des RX sur monocristal (Figure 88). Il s'agit d'un composé tricyclique obtenu par substitution nucléophile d'un azote de la tétrazine sur l'acide carboxylique pour former un amide cyclique. Le cycle tétrazine perd alors

son aromaticité. Cette perte d'aromaticité est confirmée par les distances C-C, C-N et N-N, qui concordent avec la littérature pour des composés similaires<sup>213,214</sup>.

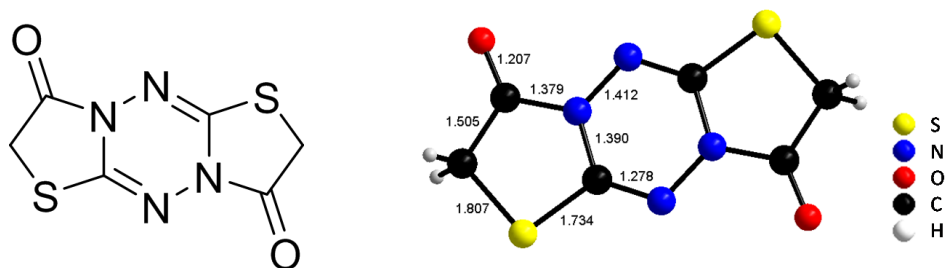


Figure 88 : Structure du produit issu de la bicyclisation de la tétrazine dans des conditions de synthèse dures (température ou acidité).

Différents paramètres de synthèse, qui sont généralement considérés pertinents dans la littérature pour la synthèse de MOF à base de Zr, ont été explorés afin d'optimiser la cristallinité et la pureté du solide (Tableau 8).

Tableau 8: Conditions explorés pour la synthèse du MOF(STz)

Paramètres explorés	
Précurseurs métalliques	ZrCl <sub>4</sub> , Zr(isopropoxide) <sub>4</sub> , Zr(acetylacétone) <sub>4</sub>
Précurseurs organiques	H <sub>2</sub> STz, Et <sub>2</sub> STz
Ratio métal/ligand	0,5 – 1 - 2
Température	60 - 80 - 100 - 120°C
Temps de synthèse	14h, 28h
Additifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modulateur de croissance : acide benzoïque, acide acétique</li> <li>• HCl</li> </ul>
Voie de synthèse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Statique : réacteur solvothermal téflonné</li> <li>• Micro-onde</li> </ul>

Seule l'utilisation du tétrachlorure de zirconium ZrCl<sub>4</sub> comme précurseur métallique a abouti à un solide cristallin. Les autres précurseurs ne permettent l'obtention que de solides quasi-amorphes, caractérisés par une bosse de diffraction, large de plusieurs degrés, aux bas-angles de diffraction.

De même, l'utilisation de l'ester éthylique de H<sub>2</sub>STz au lieu de l'acide carboxylique n'aboutit qu'à des solides quasi-amorphes, sans doute hybrides.

A 100°C, la synthèse engendre une quantité importante de l'impureté organique. A 80°C, le produit de dégradation a quasiment disparu du produit final (il peut parfois en rester quelques traces),

<sup>213</sup> G. W. Bemis, R. R. Whittle, S. L. Mayo, R. A. Olofson, *Acta Crystallogr. C* **1984**, 40, 2076–2078.

<sup>214</sup> H. Wamhoff, H. W. Strobl, M. Jansen, M. Ralle, *Synthesis* **1992**, 1992, 879–883.



mais la cristallinité est légèrement moins bonne (Figure 89). Le rendement est, de façon qualitative, plus faible qu'à 100°C, pour le même temps de réaction.

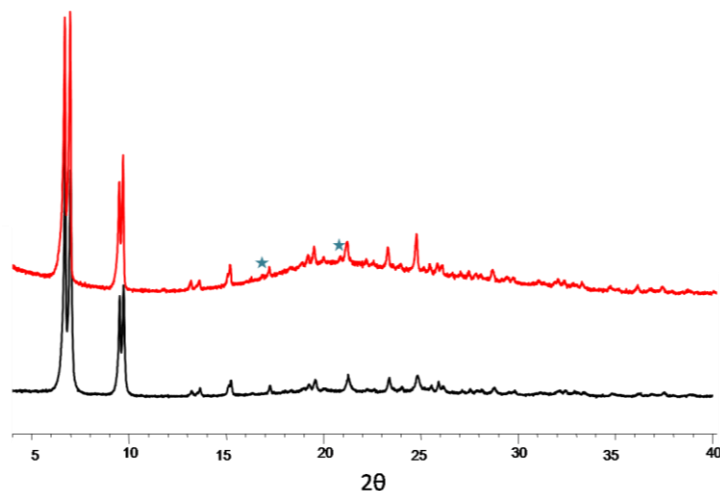


Figure 89 : Diffractogramme du MOF obtenu à 80°C (en noir) et à 100°C (en rouge). Les étoiles indiquent la position des pics de diffraction liés à l'impureté organique.

Si le temps de réaction est allongé (de 14h à 28h) afin d'améliorer le rendement, la diffraction montre que commence à apparaître de façon non-négligeable le produit de dégradation : le temps de synthèse est alors maintenu à 14h.

L'influence de l'ajout de HCl, qui est faible pour des synthèses à 100°C devient primordiale pour des synthèses à 80°C ou 60°C. En son absence, sur des temps de synthèse de 14h, aucun solide n'est obtenu. Le ratio HCl/cation métallique = 4 a été retenu comme optimum. Un milieu plus acide conduit à l'apparition du produit de dégradation. Il semble donc que la présence de HCl améliore la cristallinité et accélère la réaction (augmentation du rendement à temps fixe). L'influence bénéfique de l'ajout de HCl sur la cristallinité du solide a été souvent constatée dans la synthèse de carboxylates de zirconium, notamment dans le cas de l'UiO-66 et ses dérivés (UiO-66 fonctionnalisés ou solides isoréticulaires). Si un milieu acide ne favorise pas la déprotonation du ligand et donc sa réactivité, il peut garantir la prédominance du zirconium sous forme cationique moléculaire. En effet, le diagramme de Pourbaix du zirconium montre qu'il est nécessaire de se situer en milieu acide, voire très acide pour sortir de la zone de prédominance de  $ZrO_2$  (Figure 90). Schaate<sup>215</sup> *et al.* puis Ragon<sup>216</sup> *et al.* ont étudié l'influence du HCl sur la cinétique de croissance et la cristallinité de l'UiO-66. Leurs résultats tendent à montrer que l'eau ajoutée par le biais de la solution concentrée en HCl joue également un rôle majeur dans ce phénomène. L'eau entre en effet en jeu dans les réactions de condensation du zirconium sous forme d'hexamères par l'intermédiaire des ponts oxo et hydroxo.

<sup>215</sup> A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. - Eur. J.* **2011**, 17, 6643–6651.

<sup>216</sup> F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y. K. Hwang, U.-H. Lee, S. R. Miller, T. Devic, J.-S. Chang, C. Serre, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2491–2500.

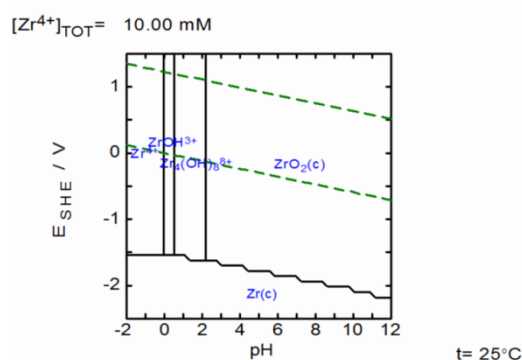


Figure 90 : Diagramme de Pourbaix du zirconium.

L'ajout d'acide benzoïque ou d'acide acétique comme modulateurs de croissance ne s'est pas révélé efficace. Le premier semble effectivement ralentir la croissance cristalline, mais c'est au profit du produit de dégradation de la tétrazine. A l'inverse, l'acide acétique présente des résultats similaires aux conditions sans son ajout (Figure 91).

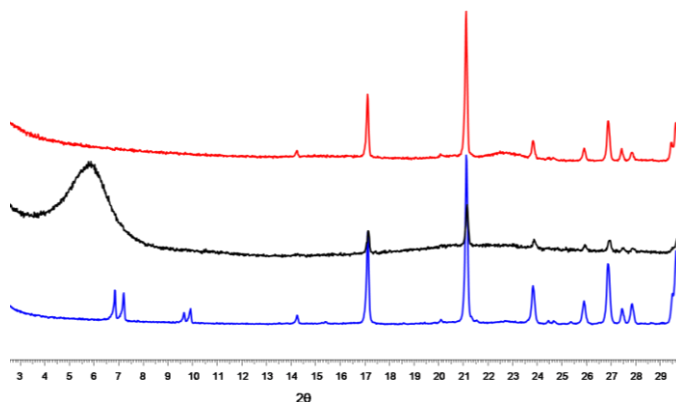


Figure 91: Diagramme de diffraction des RX sur poudre de solides obtenus en présence d'acide acétique 10 eq. (en bleu), d'acide benzoïque 5 eq. (en noir) et 10 eq. (en rouge). Les pics à haut angles proviennent du produit de dégradation.

Des essais de synthèse par voie micro-onde ont été effectués mais seul le produit de dégradation a été observé.

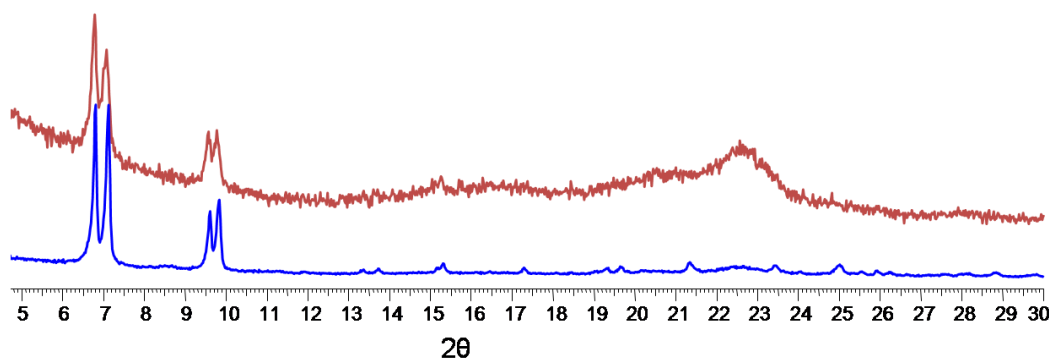
## 2-2- Synthèse optimisée

Les conditions de synthèse optimales retenues sont alors :

- Solvant : DMF
- Température : 80°C ou 60°C
- Concentration en ligand : 0,1mol/L
- Ratio (métal/ligand) : 1
- Ratio (HCl/métal) : 4
- Temps de réaction : 14h

Ces conditions, optimisées dans des réacteurs solvothermaux de 1,5mL, ont été étendues à des réacteurs solvothermaux de plus gros volume (25mL) et des piluliers en verre de 10mL. Le changement d'échelle n'a pas modifié la nature du produit obtenu.

Les mesures spectroscopiques nécessitent des suspensions stables (qui ne décantent pas) et homogènes, au moins le temps d'une mesure (soit environ une minute). Lorsque la synthèse est effectuée à 60°C, on constate visuellement qu'on obtient une suspension répondant à ces critères, même si c'est au prix d'une moins bonne cristallinité qu'à 80°C ou 100°C (Figure 92).



*Figure 92 : Diffractogramme du MOF obtenu à 80°C (en bleu) et à 60°C (en rouge). La bosse entre 22 et 23° provient du papier filtre sur lequel est effectué la mesure de diffraction.*

## 2-3- Résolution de la structure

Il n'a pas été possible de synthétiser un cristal suffisamment gros pour pouvoir permettre une résolution par diffraction des RX sur monocristal. La structure a donc été résolue sur des données de diffraction poudre, par Nathalie Guillou. Cela implique tout d'abord des données d'excellente qualité (intensité et résolution), obtenues en collectant des diagrammes sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. La collecte a été réalisée sur deux capillaires : l'un d'une suspension du MOF dans l'eau et l'autre dans le DMF. Les deux diffractogrammes sont différents, à cause de la flexibilité de la structure (voir plus loin). La cristallinité ayant été privilégiée sur la pureté du produit, les solides sont issus d'une synthèse à 100°C, et contenant donc une quantité importante du produit secondaire organique. La connaissance de

la structure de ce dernier après résolution sur monocristal permet toutefois la résolution de la structure du MOF à partir du mélange de produits.

Après indexation des diagrammes, deux groupes d'espace tétragonaux présentaient des extinctions systématiques compatibles avec les intensités mesurées. La méthode de résolution directe sur le logiciel EXPO<sup>217</sup> a permis pour l'un de ces deux groupes - I-42d - de placer six zirconiums sous forme d'hexamères similaires à ceux rencontrés dans la majorité des MOFs au zirconium. La suite de la résolution s'est donc poursuivie dans ce groupe d'espace. La méthode directe a aussi permis de placer les oxygènes autour des zirconiums ainsi que l'un des soufres du ligand tétrazine. Le cœur tétrazine a ensuite été modélisé comme un cœur rigide et placé au sein de la structure par des méthodes de recuit simulé. Le reste de la structure a été complété par des méthodes de Fourier-différence et la structure affinée par la méthode de Rietveld (Figure 93).

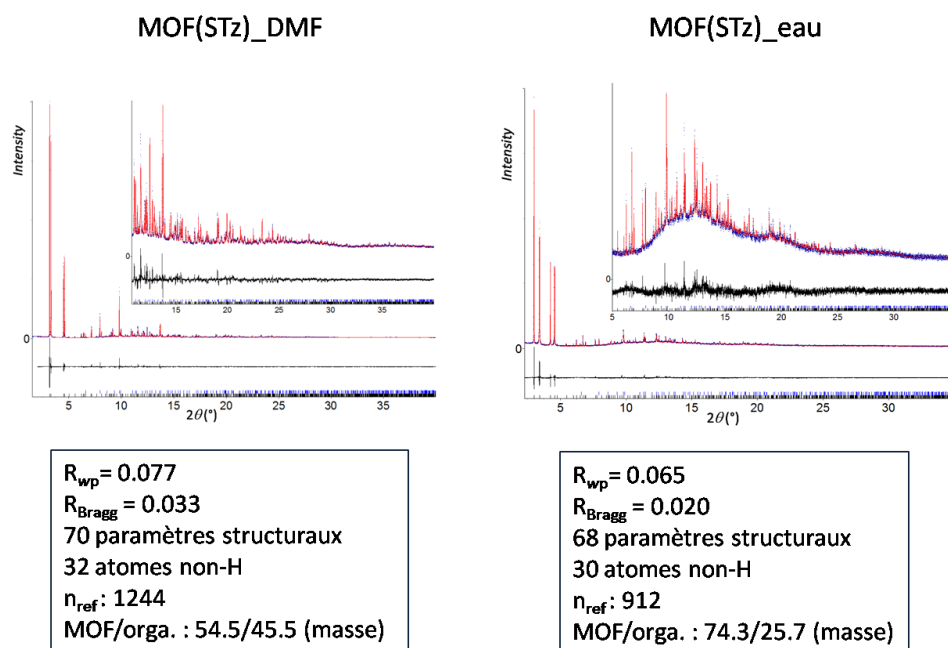


Figure 93: Affinement de Rietveld des modèles structuraux de MIL-161 dans le DMF et dans l'eau.

## 2-4- Description de la structure : MIL-161

La structure du MIL-161 se construit à partir de deux zirconiums indépendants, Zr1 et Zr2, et un ligand STz indépendant.

La partie inorganique du solide est construite à partir d'ions zirconiums entourés de huit oxygènes définissant un antiprisme à base carrée déformé (Figure 94a et b). Quatre de ces oxygènes sont des oxygènes  $\mu_3$ -O ou  $\mu_3$ -OH communs à trois zirconiums. Une autre partie des oxygènes (trois pour Zr1 et deux pour Zr2) est fournie par des fonctions carboxylates issues des ligands, pontant deux zirconiums.

<sup>217</sup> A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 1231–1235.

Les derniers oxygènes (un pour Zr1 et deux pour Zr2) sont fournis par des molécules de DMF ou d'eau. Six zirconiums se regroupent alors en hexamères pour former un oxo-cluster de forme 'croix de Malte'. Sur les douze arêtes que définissent cet hexamère, huit sont occupées par les fonctions carboxylates issues du ligand (Figure 94c). L'oxocluster peut alors être représenté par un gyrobifastisium de symétrie  $D_{2d}$ . Cette forme est assez originale par rapport à la forme cubique, de symétrie  $D_{4h}$ , rencontrée généralement dans les oxoclusters  $Zr_6$  avec une connexion de 8. La nature des ponts  $\mu_3$  ( $\mu_3$ -O ou  $\mu_3$ -OH) ainsi que la nature des ligands terminaux est difficile à déterminer à partir de données poudre. Dans le cas des briques  $Zr_6$  reportées dans la littérature avec une connectivité inférieure à douze (où tous les oxygènes externes sont apportés par les fonctions carboxylates), la nature de ces ligands terminaux ( $OH^-$  ou  $H_2O$ ) est souvent peu claire<sup>218,219,220,221</sup>. Dans notre cas, nous avons assigné des molécules de DMF et d'eau afin de respecter l'électroneutralité, et ce avec une probabilité de présence pour l'une ou l'autre, pour correspondre au mieux avec les densités électroniques observées. La présence de ces ligands terminaux "labiles" est sans doute une piste pour comprendre la sensibilité de la cristallinité de la structure à la présence de HCl (lors de la synthèse et pendant l'échange de solvant, présenté plus tard). Si la présence de chlorure sur la brique a été envisagée puis rejetée au vu des résultats d'EDX (quantité nulle ou très variable), l'occurrence de réactions acido-basiques ou d'hydrolyse sur ces oxygènes est par contre envisageable.

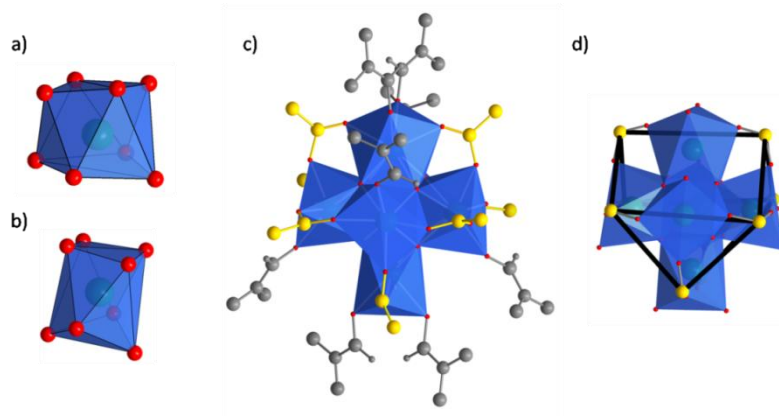


Figure 94 : Structure de la brique inorganique du MIL-161. a) Sphère de coordination du Zr1 b) Sphère de coordination du Zr2 c) Oxo-cluster  $Zr_6$  avec les fonctions carboxylates (en jaune) et les ligands terminaux, eau ou DMF (en gris). d) Gyrobifastisium formé par les carbones des fonctions carboxylates.

Chaque oxo-cluster est relié à quatre autres unités inorganiques via deux ligands organiques. (Figure 95a). Le prolongement de ce motif dans l'espace définit une structure tridimensionnelle, de topologie type *diamant* (Figure 95b). Ceci définit des cavités dont les dimensions sont d'environ 9x16x16 Å.

<sup>218</sup> D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10307–10310.

<sup>219</sup> W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gándara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6443–6445.

<sup>220</sup> H. Reinsch, I. Stassen, B. Bueken, A. Lieb, R. Ameloot, D. De Vos, *CrystEngComm* **2015**, 17, 331–337.

<sup>221</sup> N. Planas, J. E. Mondloch, S. Tussupbayev, J. Borycz, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, C. J. Cramer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 3716–3723.

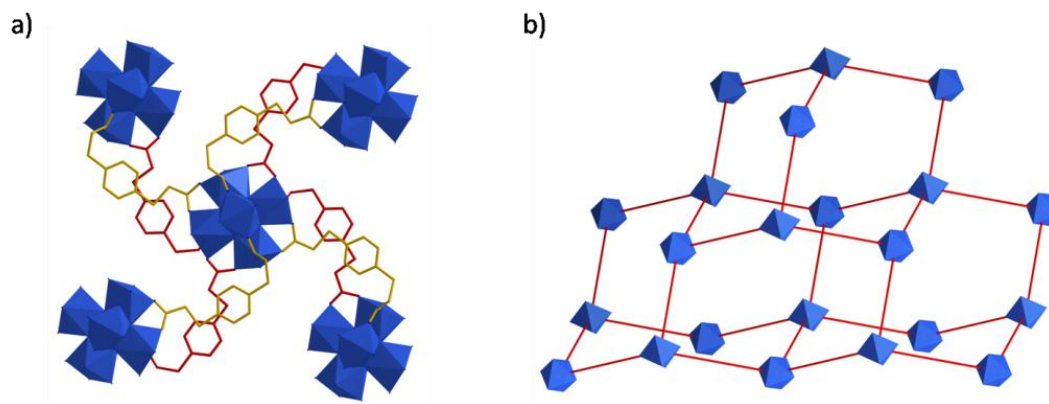


Figure 95 : a) Connexion des Zr<sub>6</sub> par les ligands STz. d) Topologie diamant (en bleu sont représentés les octaèdres construits par les six Zr de la brique).

La double-connexion entre deux oxo-clusters, assurée par deux ligands, n'a pas reportée jusqu'alors. Elle est rendue possible par la flexibilité de la tétrazine qui lui permet d'adopter une conformation dans laquelle il n'existe pas de gêne stérique. En effet, les deux parties du ligand qui se font front sont assez dissemblables l'une de l'autre. L'une construite sur les atomes C3-C4-S118-C112-N1113 est relativement plane avec des angles de torsion de 2° et 164° (voir Figure 96b) tandis que l'autre partie, construite sur les atomes C1-C2-S117-C117-N114 s'écarte de ce plan avec notamment un angle de torsion C1-C2-S117-C111 de 53°. Enfin la position relative des deux cycles tétrazines, qui ne se font pas face (Figure 96a), laisse à penser qu'il n'y a pas d'interaction  $\pi$ - $\pi$  stabilisante dans ce dimère.

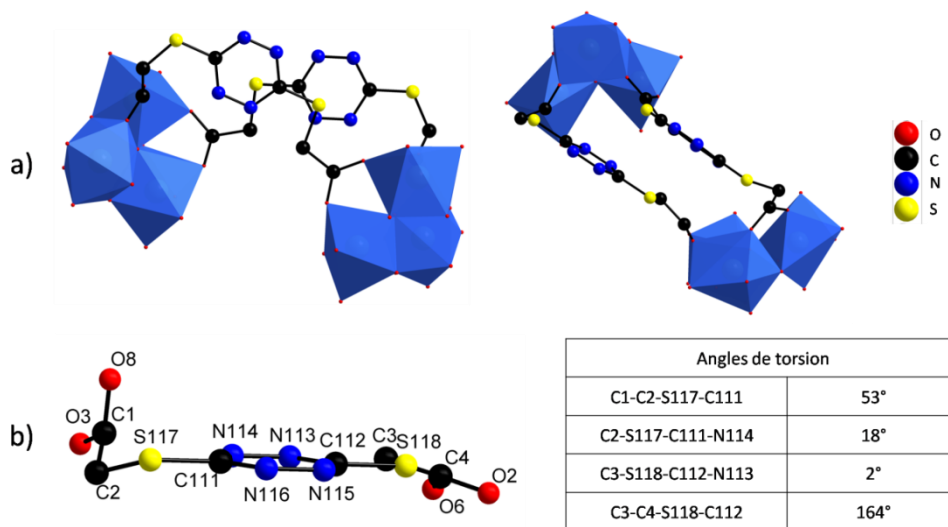
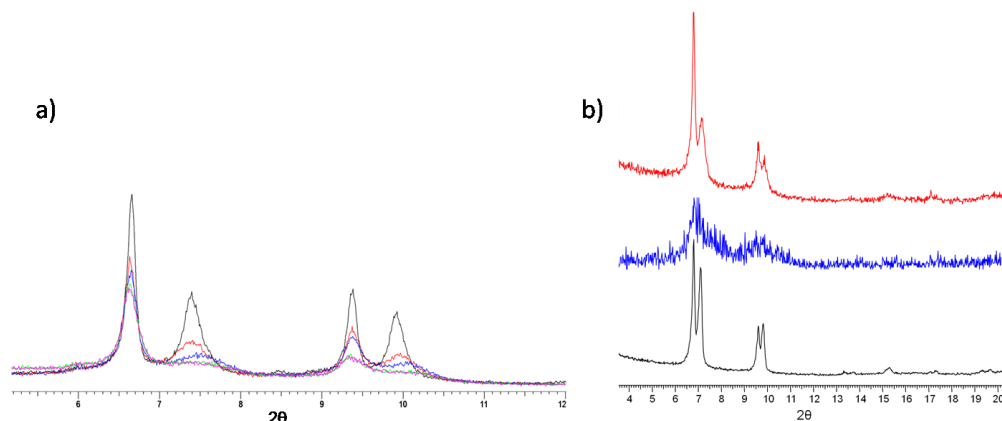


Figure 96 : a) Connexion entre deux dimères par les deux ligands dans le MIL-161 dans le DMF b) Angles de torsion remarquables dans le ligand STz au sein du MIL-161.

## 2-5- Echange de solvant et flexibilité de la structure

Tous les diffractogrammes qui ont été présentés ont été collectés sur des capillaires du MIL-161 dans le DMF, ou l'eau. En effet, lorsque le solide est laissé à sécher à l'air libre, on note une perte de cristallinité marquée par un élargissement des pics de diffraction accompagné d'un décalage pour certains d'entre eux (Figure 97a). Dans certains cas, lorsque le solide n'est pas complètement sec, le phénomène peut être réversible et on peut alors retrouver un diagramme de diffraction identique lorsque le solide est replongé dans le DMF (Figure 97b).



*Figure 97 : a) Diagramme de diffraction du MIL-161\_eau séché progressivement à l'air libre (en noir : état initial). b) Diagramme de diffraction des RX du MIL-161 brut de synthèse (en noir), partiellement séché à l'air libre (en bleu) puis replongé dans le DMF (en rouge).*

Du fait de sa flexibilité structurale, nous avons cherché à conserver le solide sous une forme humide, en suspension. Le solide obtenu en fin de synthèse est alors lavé par centrifugation en remplaçant successivement le surnageant par du DMF. Le solvant est ensuite échangé avec une solution aqueuse de HCl 0,5M (les raisons de ce traitement acide seront discutées plus tard) puis par de l'éthanol (de l'eau respectivement) pour obtenir le MOF dans sa forme éthanol MIL-161\_EtOH (MIL-161\_eau respectivement).

La flexibilité du MOF observée lors de la phase de séchage se retrouve alors lorsque les diagrammes de diffraction des RX ont été collectés sur des suspensions de ces deux formes. Ainsi, l'échange du DMF initial pour de l'eau ou de l'éthanol conduit à un solide toujours bien cristallisé, mais dont les pics de diffraction sur poudre se décalent : la flexibilité de la structure lui permet de s'adapter aux molécules contenues dans ses pores. Il est possible dans tous les cas d'indexer le diagramme (Figure 98). La structure conserve une symétrie tétragonale, mais les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont modifiés. La modification du volume de maille est de l'ordre de 15 %.

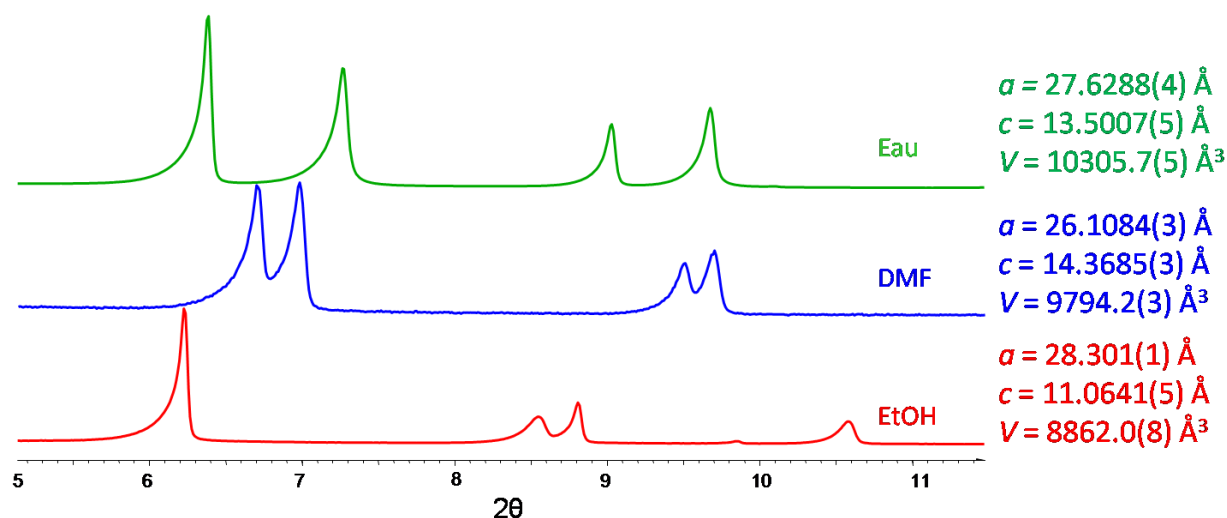


Figure 98 : Diagramme de diffraction des RX sur poudre du MIL-161 en suspension dans l'eau (en vert), dans le DMF (en bleu) et dans l'éthanol (en rouge).

L'origine de cette flexibilité peut-être liée à des degrés de liberté au niveau des carboxylates, comme dans le cas des MIL-53, ou liée aux degrés de liberté intrinsèques du ligand, notamment au niveau de la chaîne alkyl. Des MOFs ont déjà été synthétisés à partir de ligands flexibles<sup>222</sup> : chaîne alkyl, peptide... Par l'établissement de liaisons faibles au sein du réseau (liaison hydrogène ou Van Der Waals) qui peuvent rigidifier le ligand, tous ne montrent pas de comportement flexible. Toutefois, un certain nombre voient leur structure modifiée par départ du solvant ou modification du contenu des pores. Les angles de torsion le long du ligand entraînent alors une contraction ou plus généralement une modification de la géométrie tridimensionnelle du ligand (Figure 99).

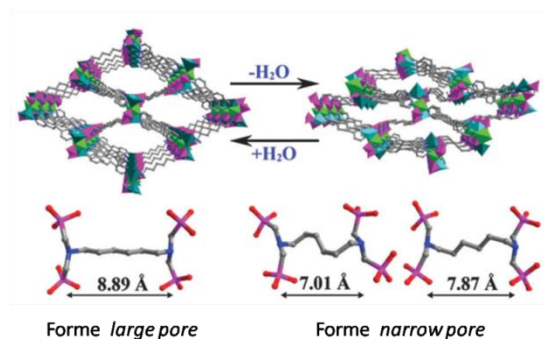


Figure 99 : Exemple d'un MOF synthétisé à partir d'un ligand flexible dont la structure se contracte à travers le ligand après déshydratation. Extrait de Taddei et al.<sup>223</sup>

Dans notre cas, la flexibilité de la structure provient aussi des degrés de liberté au sein de la chaîne thioalkyl du ligand. En effet, en comparant les angles de torsion dans les ligands au sein des structures MIL-161\_DMF et MIL-161\_eau (Figure 100), on peut notamment remarquer une différence

<sup>222</sup> Z.-J. Lin, J. Lü, M. Hong, R. Cao, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 5867–5895.

<sup>223</sup> M. Taddei, F. Costantino, A. Ienco, A. Comotti, P. V. Dau, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1315.



pour les angles  $C-S-CH_2-CO_2$ , à l'inverse de ceux définis par l'enchaînement  $N-C-S-CH_2$  qui restent comparables.

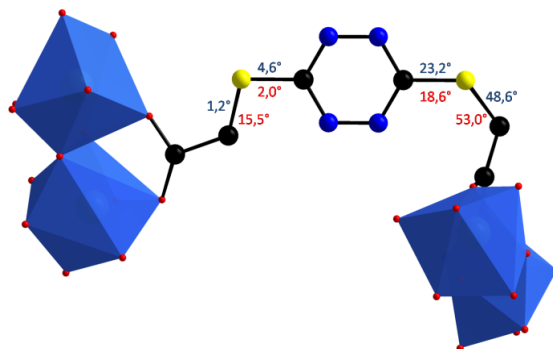


Figure 100 : Evolution des angles de torsion  $N-C-S-CH_2$  et  $C-S-CH_2-CO_2$  avec la nature du solvant dans le MIL-161. En bleu sont indiquées les valeurs des angles dans MIL-161\_DMF et en rouge celles dans MIL-161\_eau.

L'échange à la solution de HCl 0,5M s'est avéré utile, du point de vue du maintien de la cristallinité, avant l'échange par les autres solvants (eau, éthanol). En effet, lorsque le solvant est échangé directement par de l'eau après synthèse, les pics de diffraction du solide s'élargissent, signe d'un certain désordre structural (Figure 101). Lorsque le solvant est d'abord échangé avec une solution de HCl 0,5M, le diagramme de diffraction poudre correspondant à une forme "eau" avec des pics beaucoup plus fins, maintenue lorsque le solvant est échangé pour de l'eau pure (pH ramené à 7). De même, ré-échangée au DMF ou à l'éthanol après ce traitement conduit à des diagrammes poudre 'DMF' ou 'éthanol' bien définis.

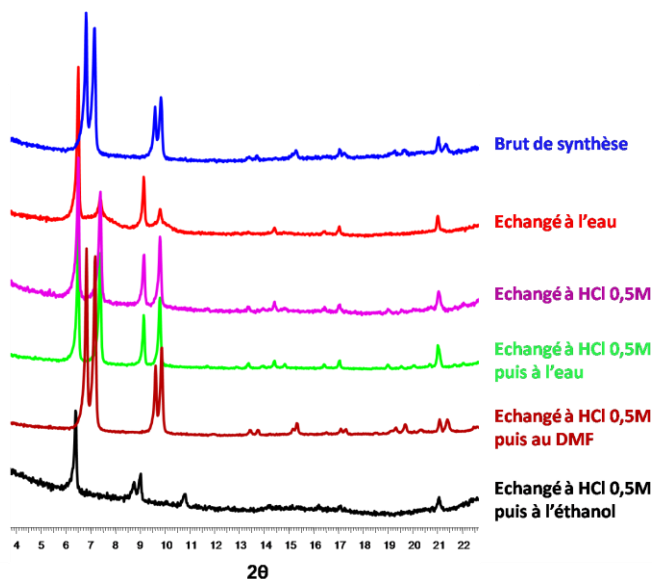


Figure 101 : Diagrammes de diffraction des RX sur poudre de MIL-161 en fonction des différents traitements post-synthèse.

Ce type de traitement acide post-synthèse a déjà été appliqué par Feng *et al.* pour un carboxylate de zirconium<sup>218</sup>. Le PCN-222 est composé d'hexamères de zirconium coordonnés par huit porphyrines tétracarboxylates pour donner une structure 3D avec une porosité permanente. Les auteurs

proposent alors une formule pour l'oxo cluster  $\text{Zr}(\mu_3\text{-OH})_8(\text{OH})_8(\text{CO}_2)_8$  : les autres sites de coordination de l'hexamère sont occupés par des fonctions hydroxy pendantes. Cette formule, certes équilibrée au niveau de la charge n'est toutefois pas prouvée et dépend notamment de la nature des ponts (les ponts hydroxo peuvent être au contraire de type oxo par exemple). Les auteurs ont alors constaté que l'ajout d'une certaine quantité de solution de HCl 8M au DMF utilisé lors du lavage permet d'améliorer la porosité du solide, mesurée par adsorption d'azote à 77K. Il existe toutefois une concentration maximum de HCl au-delà de laquelle la porosité décroît. S'ils ne donnent pas d'explication, une modification des fonctions hydroxy pendantes lors de ce traitement pourrait être une voie d'interprétation possible. Notre système possède des points communs avec cet oxocluster avec des ponts oxo/hydroxo et des ligands terminaux. La même analyse est alors envisageable.

## 2-6- Caractérisations physico-chimique

- Infrarouge

Le spectre infrarouge (Figure 102) du MIL-161 sur poudre présente des bandes de vibration caractéristiques de la tétrazine (1360, 1051, 902, 640  $\text{cm}^{-1}$ ). Les deux bandes intenses à 1587 et 1420  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au mode d'élongation C=O d'un carboxylate. A l'inverse, l'absence d'une bande à 1700  $\text{cm}^{-1}$ , qui est observable dans le spectre de la tétrazine seule  $\text{H}_2\text{STz}$  prouve qu'il n'y pas de fonction acide carboxylique dans la structure, c'est à dire qu'il n'y a pas de ligand monotopique (avec une fonction acide carboxylique pendante), ni même d'acide libre piégé dans la structure.

Le spectre du MIL-161\_DMF présente une bande à 1650  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la bande d'élongation d'une amide, signe de la présence de DMF au sein de la structure. La comparaison des spectres du MIL-161\_DMF et MIL-161\_EtOH confirme qu'un échange total du DMF au profit de l'éthanol a bien eu lieu.

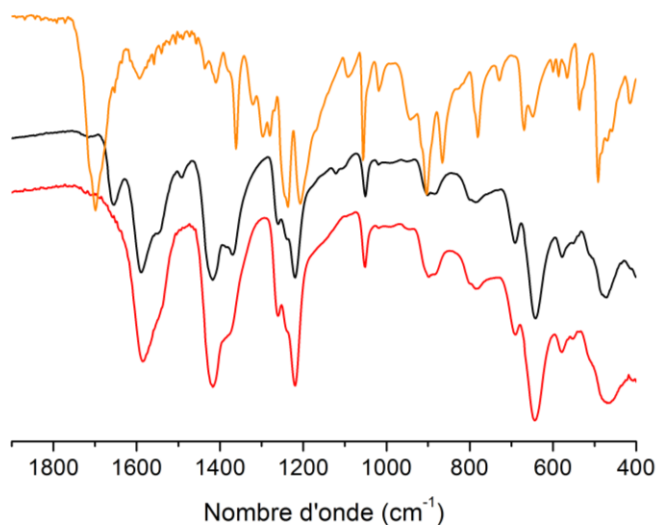


Figure 102 : Spectre infrarouge du ligand  $\text{H}_2\text{STz}$  (en orange), du MIL-161\_DMF (en noir) et du MIL-161\_EtOH (en rouge).

- ATG et analyse élémentaire

L'analyse thermogravimétrique du MIL-161\_EtOH montre deux pertes de masse successives (Figure 103). L'une à basse température vers 80°C qui correspond au départ du solvant de la structure, puis entre 200 et 350°C qui correspond à la combustion du ligand. La masse résiduelle correspond à l'oxyde métallique  $\text{ZrO}_2$  (hypothèse confirmée par diffraction des rayons X sur poudre). La masse résiduelle d'oxyde est en accord avec une formule du type  $\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{STz})_4(\text{EtOH})_4$  (Tableau 9).

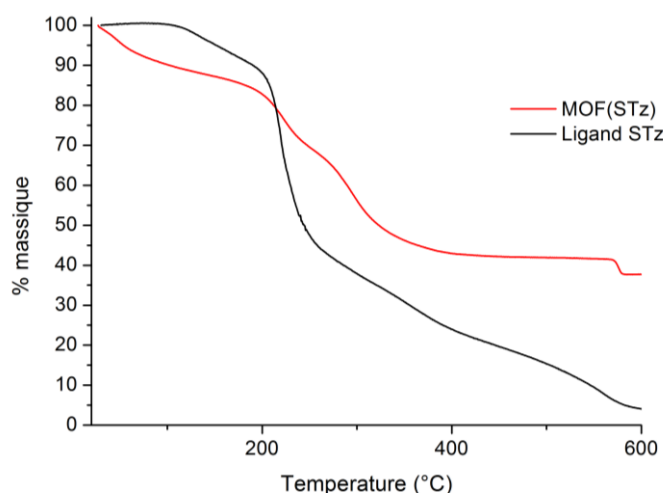


Figure 103 : Analyse thermogravimétrique du MIL-161\_EtOH.

L'analyse élémentaire permet, via le ratio S/Zr de confirmer la stœchiométrie de six zirconiums pour quatre ligands STz (Tableau 9).

Tableau 9: Interprétation quantitative des données ATG et de l'analyse élémentaire du MIL-161.

Perte de masse mesurée en ATG	
Perte de masse théorique pour une formule : $\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{STz})_4(\text{EtOH})_4$	Perte de masse mesurée
Wt%(EtOH) = 10% Wt%(partie organique) = 54% Wt%(métal résiduel) = 36%	Wt%(solvant) = 10% Wt%(partie organique) = 53% Wt%(métal résiduel) = 37%
Analyse élémentaire	
C : 20,54%, N:11,9%; S:10,7%, Zr:20,86% (échantillon contenant encore du DMF) Soit un ratio molaire : Zr/S = 0.68 d'où métal/ligand = 1.36 (théorique = 1.33)	

- RMN solide

Le MIL-161\_DMF a aussi été étudié par RMN solide à l'angle magique (Figure 104). La RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  confirme que le ligand STz est intact et qu'il n'y a plus d'acide libre, les protons associés aux fonctions

$\text{CO}_2\text{H}$  étant absents. Le pic associé au carbone du carbonyle voit son déplacement chimique légèrement décalé par rapport à l'acide libre.

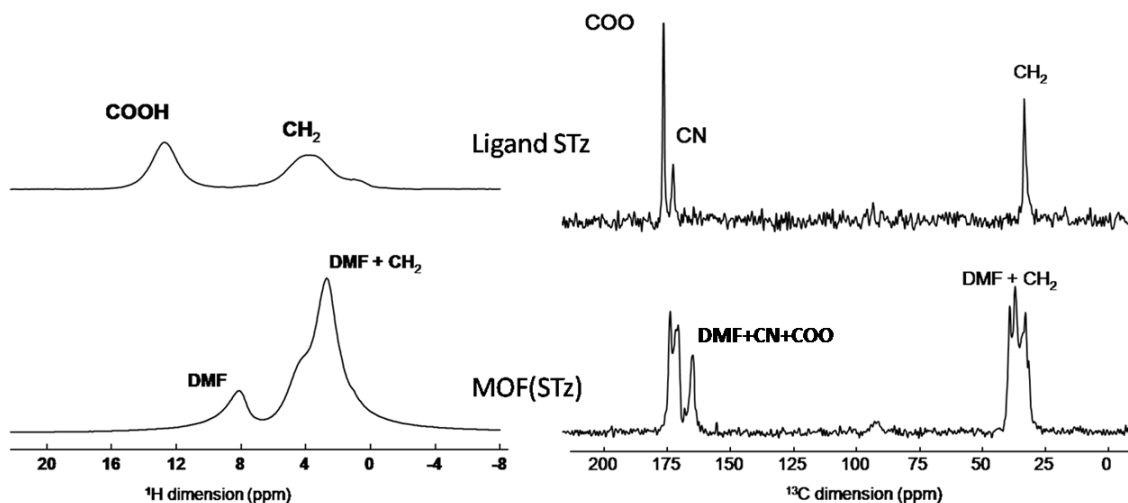


Figure 104 : RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du ligand  $\text{H}_2\text{STz}$  et MIL-161.

- Electrochimie

Les mesures d'électrochimie ont été effectuées sur une électrode de platine standard sur laquelle a été déposée une pâte préparée à partir d'une solution de Nafion, de MIL-161\_EtOH, de carbone amorphe et de tétra(n-butyl)ammonium hexafluorophosphate dans de l'acétonitrile qui est laissé évaporer.

Le cyclovoltamogramme (Figure 105) montre la première réduction, qui est cette fois non-réversible, à un potentiel beaucoup plus bas que celui observé pour la tétrazine seule en solution. La coordination au métal semble affecter le potentiel de réduction. Des expériences complémentaires doivent être menées pour déterminer si l'effet vient seulement de la déprotonation, ou de la complexation au zirconium.

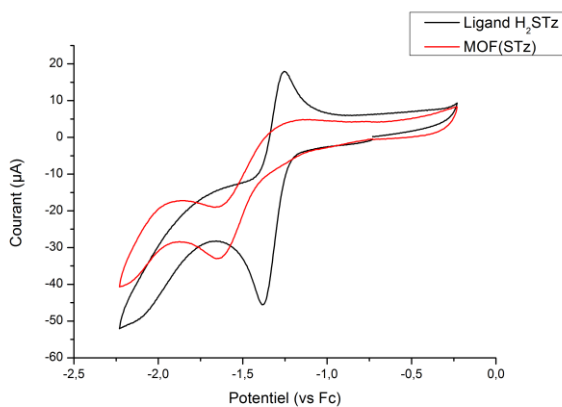


Figure 105 : Cyclovoltamogramme du MIL-161(en rouge) et du ligand  $\text{H}_2\text{STz}$  (en noir).

## 2-6- Adsorption d'azote et accessibilité de la structure

La surface spécifique accessible a été évaluée par porosimétrie d'adsorption d'azote à 77K sur deux solides : le produit brut de synthèse (DMF dans les pores) et celui échangé avec l'éthanol. Ces échantillons ont tout d'abord été séchés sous vide à 50°C. Aucune adsorption significative d'azote n'a alors été mesurée, semblant indiquer l'absence de porosité permanente du solide. Cependant, la présence de solvant inclus dans la structure (ATG et IR) ainsi que la flexibilité structurale du solide, observée par diffraction des RX et stimulée par l'échange de solvant (voir partie sur l'échange de solvant et la flexibilité), indique que la structure est tout de même accessible aux molécules en phase liquide, même si elle ne l'est pas en phase gazeuse. C'est alors cette même flexibilité qui pourrait expliquer l'absence d'adsorption de N<sub>2</sub>. L'échantillon de travail est en effet la forme "séchée" du MIL-161, qui peut être effectivement sans porosité apparente. Ce phénomène a par exemple déjà été rencontré dans le cas du solide MIL-53(Fe), ou d'un analogue construit sur le ligand naphthalène-dicarboxylate: MIL-69<sup>224</sup> et DUT-4<sup>225</sup>. Les formes ouverte (DUT-5) et fermée (MIL-69) sont obtenues dans des conditions de synthèse différentes et l'une ne peut pas être convertie en l'autre : ce n'est pas, contrairement au MIL-53, un MOF flexible. Les auteurs montrent alors que le DUT-4 est microporeux tandis que le MIL-69 ne l'est pas. Le comportement est différent du MIL-53 qui, à partir de la forme fermée peut se "rouvrir" sous pression de gaz<sup>226</sup>. Des expériences d'adsorption de gaz sur le MIL-161 avec des gaz de nature différente (CO<sub>2</sub>, alcanes) et/ou en travaillant à des pressions plus élevées pourrait permettre de trouver des conditions dans laquelle l'interaction gaz/MOF est suffisamment importante pour "rouvrir" le MOF.

<sup>224</sup> T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8*, 765–772.

<sup>225</sup> I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98.

<sup>226</sup> C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2246–2251.

## 2-7- Propriétés spectroscopiques

- Fluorescence stationnaire

Les propriétés du MIL-161 ont été étudiées en suspension et sous agitation dans de l'éthanol de qualité spectroscopique. La concentration massique est adaptée de manière à avoir une concentration molaire en tétrazine de l'ordre de  $0,23 \text{ mmol.L}^{-1}$ , comme pour l'étude de la tétrazine seule en solution. La suspension est excitée à 409 nm, car l'excitation à 520 nm entraînait une perturbation du signal de fluorescence du fait de la diffusion de la lumière par les particules.

Le spectre de fluorescence présente une fluorescence large centrée sur 580 nm (Figure 106), superposable à celle de la tétrazine seule en solution. La coordination au cation ne perturbe donc pas les niveaux électroniques liés à la fluorescence, sans doute par l'effet 'tampon' de la partie alkyl entre le carboxylate et le cœur tétrazine. On retrouve alors le constat établi précédemment pour la tétrazine dans l'eau où la déprotonation de la tétrazine ne modifie pas la longueur d'onde d'émission mais seulement son intensité.

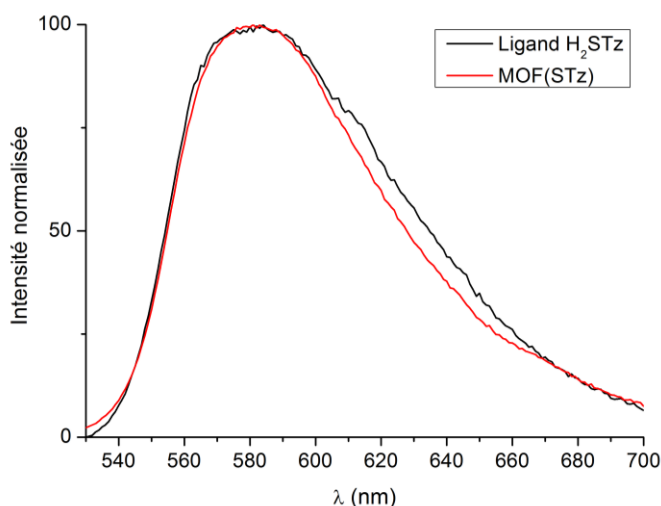


Figure 106 : Spectres d'émission de fluorescence normalisés du ligand  $\text{H}_2\text{STz}$  (en noir) et du MIL-161\_EtOH (en rouge) après excitation à 409 nm.

- Fluorescence résolue en temps

La fluorescence de la tétrazine a aussi été étudiée en fonction du temps (Figure 107). Cette fois, il n'est pas possible de modéliser la tétrazine par deux populations distinctes. Il s'agit plus d'un continuum de population ayant des comportements spectroscopiques différents. Cette population peut se modéliser à minima par trois exponentielles, qui n'ont vraisemblablement pas de sens physique mais permettent d'extraire un temps de vie moyen à comparer avec celui de la tétrazine seule en solution (Tableau 10). La fluorescence au sein du MOF décline beaucoup plus rapidement que pour la tétrazine seule, avec un temps de vie moyen de 0,44 ns (2,68 ns pour  $\text{H}_2\text{STz}$ ). Cela peut s'expliquer par l'existence de voies de désexcitation non-radiatives au sein du MOF (proximité des tétrazines entre elles par

exemple) qui viennent perturber la fluorescence. La complexation des carboxylates au métal peut aussi réduire le rendement quantique, comme cela a pu être montré dans le cas de la déprotonation de la tétrazine seule dans l'eau (expériences de fluorescence en fonction du pH).

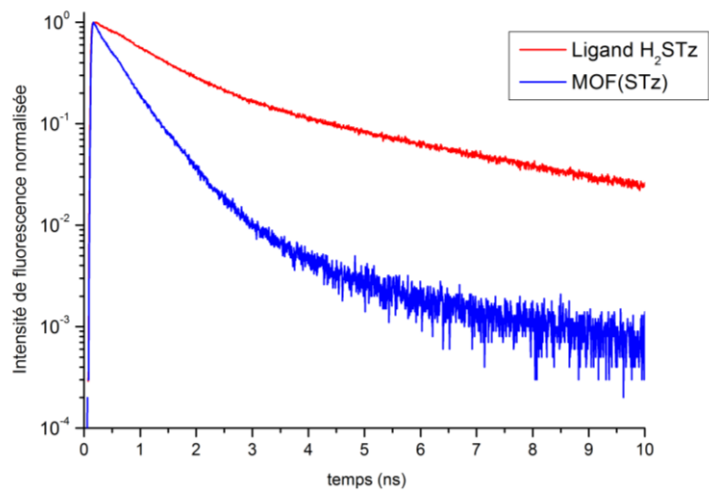


Figure 107 : Déclin de fluorescence résolu en temps de la tétrazine H<sub>2</sub>STz (en rouge) et du MIL-161 (en bleu).

$$I(t) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \dots$$

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i A_i \cdot \tau_i^2}{\sum_i A_i \cdot \tau_i}$$

Tableau 10 : Paramètres d'ajustement des déclins de fluorescence de H<sub>2</sub>STz et de MIL-161.

	A <sub>1</sub>	τ <sub>1</sub> (ns)	A <sub>2</sub>	τ <sub>2</sub> (ns)	A <sub>3</sub>	τ <sub>3</sub> (ns)	<τ> (ns)	χ <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> STz seul	8,06	0,88	2,12	4,14	-	-	2,68	1,032
MIL-161	10,1	0,27	8,74	0,59	0,159	3,26	0,44	1,112

2-8- Détection de composés aromatiques riches en électrons

A la suspension du MIL-161 dans l'éthanol ou dans l'eau est ajoutée une quantité croissante de molécules riches en électrons comme précédemment avec le ligand seul en solution. La triphénylamine est ajoutée à partir d'une solution concentrée dans du DMSO, la diméthylaniline pure à l'état liquide et le phénol à partir d'une solution concentrée dans l'éthanol.

- Amines aromatiques

Lorsqu'est ajoutée une quantité croissante de diméthylaniline à la suspension de MIL-161, il y a bien une extinction progressive de la fluorescence de la tétrazine, et ce jusqu'à une extinction quasi-complète (Figure 108, à gauche).

Le tracé de Stern-Volmer (Figure 108, à droite) ne donne pas une droite comme pour le cas du ligand seul en solution. Les premiers ajouts montrent un comportement assez linéaire mais à partir d'une concentration de 100 mM, la courbe s'affaisse.

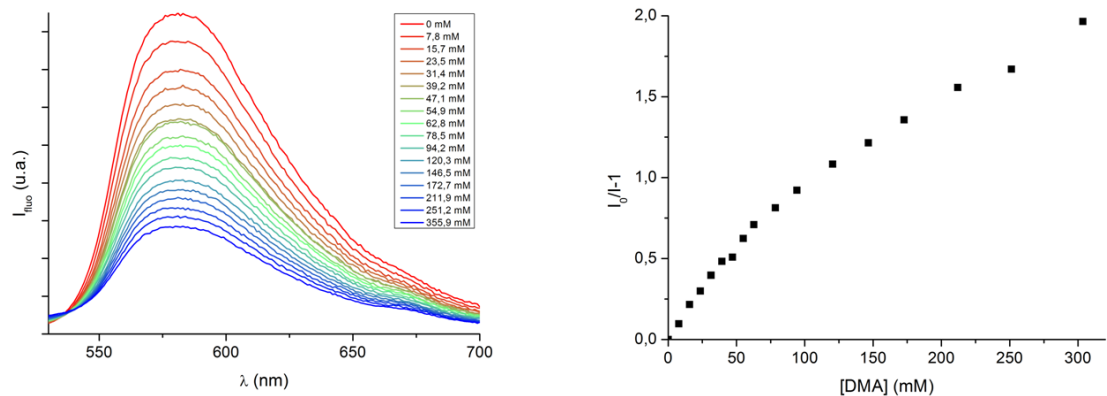


Figure 108 : A gauche : Fluorescence de MIL-161 dans l'éthanol en fonction de la concentration en DMA (excitation à 409 nm). A droite : Tracé de Stern-Volmer associé.

La comparaison du premier régime linéaire avec l'extinction de la fluorescence du ligand seul  $\text{H}_2\text{STz}$  en présence de DMA montre une extinction du même ordre de grandeur, avec une constante de Stern-Volmer associée légèrement inférieure (Figure 109).

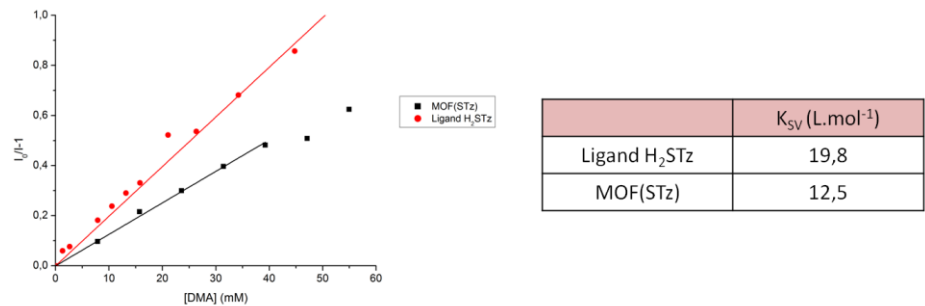


Figure 109 : A gauche : Tracé de Stern-Volmer du quenching de la fluorescence par la DMA pour le ligand  $\text{H}_2\text{STz}$  (en rouge) et du MIL-161 dans l'éthanol (en noir). A droite : Constantes de Stern-Volmer associées.

A l'inverse, l'ajout croissant de triphénylamine n'induit qu'une très faible extinction de la fluorescence avec une légère diminution au départ suivie rapidement d'une stagnation (Figure 110).

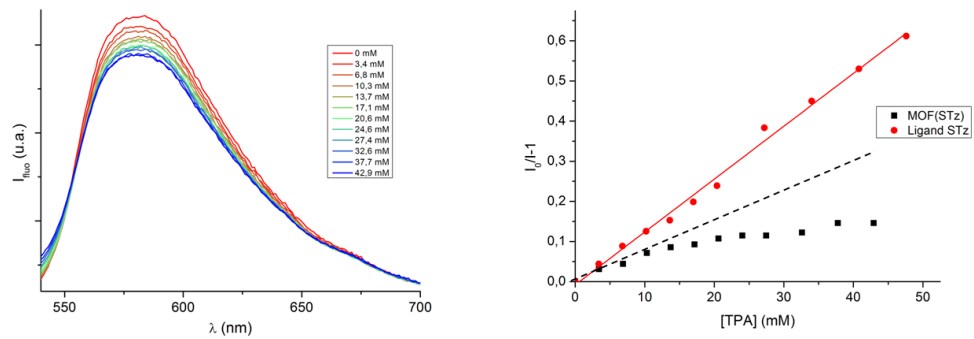


Figure 110: A gauche : Fluorescence de MIL-161 dans l'éthanol en fonction de la concentration en TPA (excitation à 409nm). A droite : Tracé de Stern-Volmer associé, comparé à celui de la tétrazine  $\text{H}_2\text{STz}$ .



Comme décrit dans l'introduction de ce chapitre, notre but est de détecter les nucléophiles par adsorption dans les pores. Ici, les deux molécules, DMA et TPA, présentent un comportement très différent. Il semble logique de supposer que la DMA (rayon dynamique de giration d'environ 2 Å, compatible avec la taille des cavités) peut être adsorbée contrairement à la TPA (rayon dynamique de giration d'environ 3 Å). Dans la plupart des solides poreux, ceci est difficile à prouver. Dans notre cas, nous avons pu exploiter la flexibilité du MIL-161 afin de déterminer si les deux molécules ont pu pénétrer dans la structure et expliquer cette discrimination. Des diagrammes de diffraction poudre ont alors été collectés sur des capillaires contenant une suspension du MOF dans un l'éthanol contenant de la DMA ou de la TPA (Figure 111).

Dans le cas de la DMA, on note un décalage des pics de diffraction par rapport au diagramme collecté pour une suspension de MIL-161 dans l'éthanol. Cette modification signifie que le contenu du pore a été modifié, vraisemblablement par la DMA. A l'inverse, dans le cas de la TPA, aucune modification de la position des pics de diffraction n'a pu être constatée.

Ce jeu d'expérience va dans le sens de notre interprétation d'une discrimination par la taille opérée par le MIL-161 vis-à-vis des deux amines aromatiques. Dans le cas de la DMA, il y a *quenching* après **adsorption** au sein du solide. Dans le cas de la TPA, la diminution initiale de l'intensité de fluorescence ne serait associée qu'à une réaction de *quenching* localisée **à la surface** des particules de MOF ou à des ligands H<sub>2</sub>STz libres s'étant resolubilisés (peu probable étant donné la stabilité du MOF en solution).

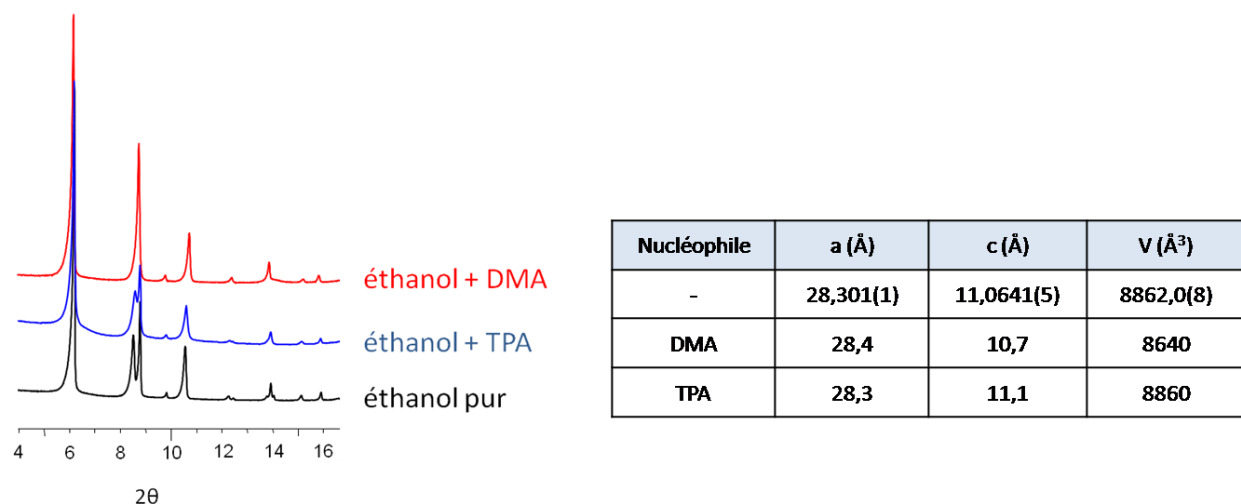
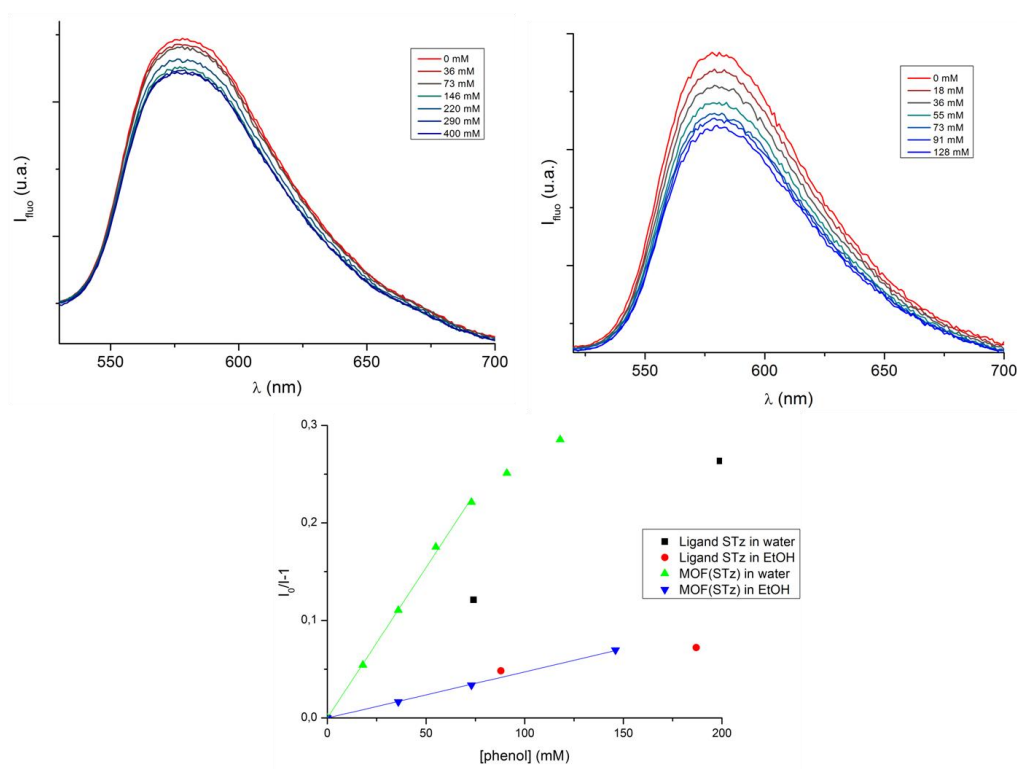


Figure 111 : A gauche : Diagramme de diffraction des RX sur poudre du MIL-161 en suspension dans l'éthanol (en noir), dans une solution de TPA dans l'éthanol à 20 mM (en bleu) et dans une solution de DMA à 100 mM dans l'éthanol (en rouge). A droite : Paramètres de maille associés.

- Phénol

Lorsqu'est ajoutée une quantité croissante de phénol à la suspension de MIL-161 dans l'éthanol (Figure 112), on observe une légère diminution de la fluorescence de la tétrazine, mais le système est très peu sensible (comme le ligand seul en solution) avec une constante de Stern-Volmer associée  $K_{SV} =$

0,47 L.mol<sup>-1</sup>. Toutefois, lorsque la même quantité de phénol est ajoutée à une suspension de MOF dans l'eau, la fluorescence est éteinte de manière plus prononcée, avec une constante de Stern-Volmer 6,5 fois supérieure sur la partie linéaire ( $K_{SV} = 3,1$  L.mol<sup>-1</sup>). Si une différence de sensibilité avait bien été notée entre le ligand seul en solution dans l'eau et dans l'éthanol, l'augmentation de la sensibilité est supérieure dans le cas du MOF. Cela pourrait être ici attribué à une adsorption plus importante du phénol au sein du MOF dans le cas de la suspension dans l'eau, la molécule préférant un milieu plus hydrophobe que le solvant. Etant donné les hautes concentrations mise en jeu, il n'a cependant pas été possible de prouver cette hypothèse en mesurant par exemple l'écart de concentration de phénol dans le surnageant par spectroscopie UV-visible.



**Figure 112 :** En haut à gauche : Fluorescence de MIL-161 en fonction de la concentration en phénol (excitation à 409 nm) dans l'éthanol. En haut à droite : Fluorescence de MIL-161 en fonction de la concentration en phénol (excitation à 409 nm dans l'eau). En bas : Tracé de Stern-Volmer associé, comparé à celui de la tétrazine H<sub>2</sub>STz.

Tout comme avec les amines aromatiques, des diagrammes de diffraction des RX sur poudre ont été collectés sur des capillaires contenant une suspension du MIL-161 dans une solution d'éthanol ou d'eau contenant du phénol.

Dans le cas du phénol dans l'éthanol, même si la cristallinité n'est pas très bonne, il y a une claire modification du diagramme de diffraction (Figure 113), associé à une variation significative des paramètres de maille. Ceci suggère l'adsorption de phénol dans les pores.

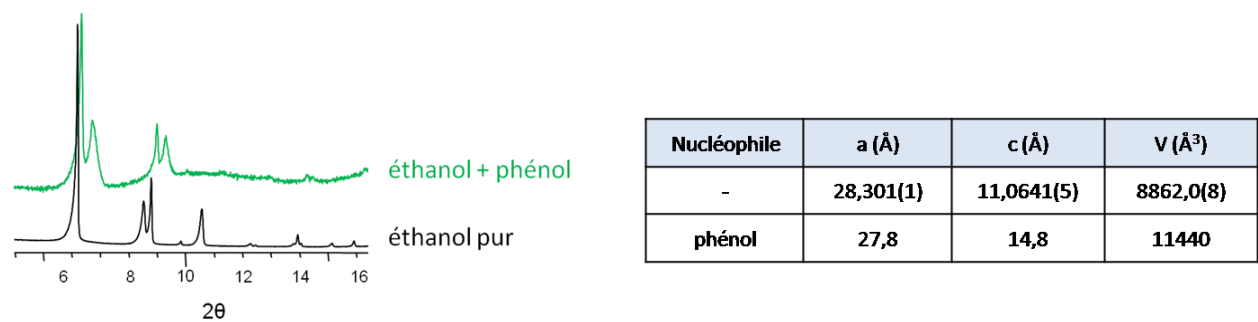


Figure 113 : A gauche : Diagramme de diffraction des RX sur poudre du MIL-161 en suspension dans l'éthanol (en noir) et dans une solution de phénol 0,257M dans l'éthanol (en vert). A droite : Paramètres de maille associés.

Dans le cas de l'eau, la modification du diagramme de diffraction est moins marquée, mais il est possible de voir un très léger décalage de certains des pics à bas-angle (Figure 114). De plus, les intensités relatives des premiers pics sont aussi modifiées, ce qui peut indiquer une modification du contenu des pores, sans doute due à l'adsorption du phénol.

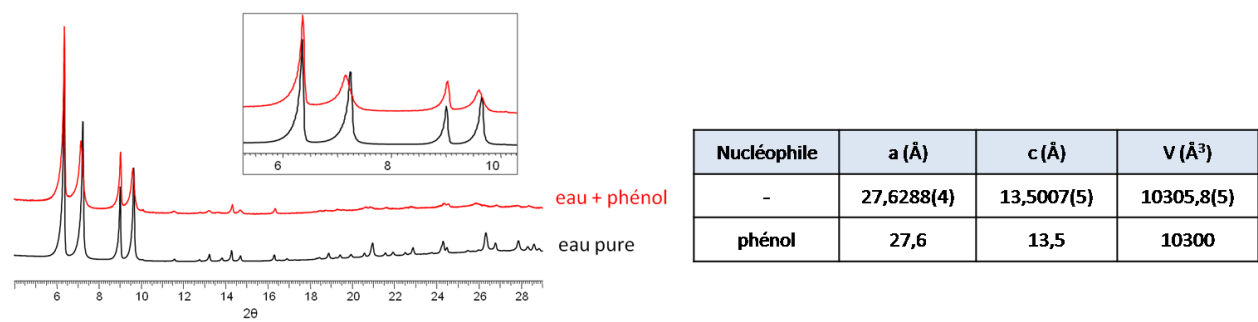


Figure 114 : A gauche : Diagramme de diffraction des RX sur poudre du MIL-161 en suspension dans l'eau pure (en noir), et dans une solution de phénol à 0,257M dans l'eau (en rouge). A droite : Paramètres de maille associés.

Ce jeu d'expérience ne permet pas de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une reconcentration du phénol au sein du MIL-161 dans l'eau dans les expériences de *quenching* précédentes par rapport à la même expérience effectuée sur le MIL-161 dans l'éthanol. Il semblerait que le phénol pénètre la structure dans les deux cas.

## Conclusions

Ce travail a permis de démontrer la faisabilité de la conception d'un MOF luminescent à partir d'une tétrazine fonctionnalisée. Les propriétés de luminescence de la tétrazine ne sont pas drastiquement modifiées par la complexation, avec un même maximum d'émission de fluorescence. La durée de vie de fluorescence est diminuée quand on passe de la solution (ligand) au solide (MOF). Toutefois cette diminution est faible comparée à ce qui est observé avec d'autres fluorophores lors du passage de la solution à l'état solide. Ceci peut être expliqué par les propriétés des tétrazines qui développent peu d'interactions délétères (comme les interactions  $\pi$ - $\pi$ ) et par l'éloignement physique des ligands dans une structure ouverte de type MOF.

La structure ne présente pas de porosité permanente (adsorption de gaz), et ce sans doute du fait de sa flexibilité, qui conduit à une contraction des pores lors du départ du solvant. Cette porosité reste accessible à des molécules hôtes en phase liquide. Ceci a pu être démontré par le changement de solvant au sein de la structure qui se caractérise par une modification structurale et par les expériences de spectroscopie où il a été possible d'éteindre la fluorescence de la tétrazine en présence de petites molécules aromatiques. Le MIL-161 présente de plus des comportements intéressants qui étaient espérés lors de la conception de capteurs construits sur ce type de structure : discrimination par la taille des molécules à détecter et une plus grande sensibilité de la détection dans l'eau, liée sans doute au caractère plutôt hydrophobe du MOF. Toutefois, à cause des faibles performances intrinsèques de cette tétrazine (faible rendement quantique et temps de vie de fluorescence assez court), ce capteur montre toutefois des performances limitées. Le passage à une tétrazine plus performante laisse espérer de retrouver les points positifs rencontrés dans ce travail mais avec des sensibilités supérieures.



## Chapitre 3

---

Synthèse et propriétés de solides hybrides à base de cations tri- et tétravalents et d'un mélange de ligands : dopage de MOFs par la tétrazine H<sub>2</sub>OTz



## **Chapitre 3 : Synthèse et propriétés de solides hybrides à base de cations tri- et tétravalents et d'un mélange de ligands : dopage de MOFs par la tétrazine H<sub>2</sub>OTz**

Ce chapitre traitera de la synthèse de nouveaux solides hybrides poreux contenant la tétrazine H<sub>2</sub>OTz, molécule équivalente à la tétrazine H<sub>2</sub>STz utilisée précédemment mais avec des liens oxygénés entre le cœur tétrazine et les substituants acétiques.

Il débutera par la description de la synthèse et des propriétés de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz, plus intéressantes que celles de la tétrazine H<sub>2</sub>STz, laissant entrevoir une sensibilité prometteuse. La synthèse de nouveaux MOFs à partir de cette seule tétrazine et de cations tri- ou tétravalents comme l'aluminium et le zirconium n'ayant pas abouti, une nouvelle stratégie a été adoptée, celle de doper des phases synthétisées à partir de ces métaux et de ligands inactifs, ou non, optiquement, en remplaçant une partie de ces ligands par la tétrazine d'intérêt.

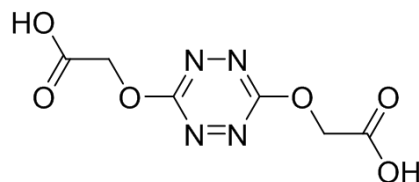
Cette stratégie a été appliquée à des MOFs connus, aux propriétés de porosité intéressantes, comme le MIL-140C ou l'UiO-67, puis a été étendue à de nouveaux solides afin d'explorer l'utilisation d'un autre ligand.

Le chapitre traitera de la synthèse de ces MOFs, notamment de l'optimisation du taux de dopage de ces composés par la tétrazine OTz. Les propriétés photophysiques de ces MOFs seront ensuite étudiées et leur utilisation en tant que capteurs pour la détection de polluants riches en électrons tels que les amines aromatiques évaluée à travers l'utilisation de molécules modèles, telle que la N,N-diméthylaniline ou la triphénylamine.



## 1- Tétrazine H<sub>2</sub>OTz : synthèse et propriétés

Les résultats intéressants obtenus avec la tétrazine H<sub>2</sub>STz nous ont poussé à synthétiser une tétrazine à la structure équivalente mais avec un lien C-O plutôt que C-S entre le cœur tétrazine et les fonctions acides carboxyliques (voir [Figure 115](#)).



*Figure 115 : Tétrazine cible H<sub>2</sub>OTz.*

En effet, des travaux antérieurs<sup>227</sup> ont montré que les tétrazines avec des liens carbone-oxygène ont généralement des propriétés de fluorescence plus intéressantes que leurs homologues soufrés : rendement quantique et temps de vie supérieurs, réduction à plus bas potentiel et donc sensibilité plus importante lors de la détection de molécules riches en électron.

### 1-1- Synthèse

Contrairement à la synthèse de la tétrazine soufrée décrite dans le chapitre précédent, la substitution nucléophile par des alcools est plus difficile. Elle nécessite l'utilisation d'une base et de durcir les conditions de synthèse (température, temps de synthèse et/ou concentration). Dans notre cas, la 2,4,6-triméthylpyridine (collidine) a été utilisée comme base, car elle avait déjà montré son efficacité lors de synthèses précédentes, et la réaction est effectuée en milieu très concentré et à long temps de synthèse (3 jours). Le milieu est toutefois maintenu à température ambiante, pour limiter l'apparition de produits de dégradation non-identifiés (qui restent en tête de colonne chromatographique). De plus, il est impossible d'obtenir totalement le produit disubstitué. On obtient toujours une fraction de tétrazine monosubstituée ainsi que des produits de dégradation non identifiés. Il faut alors systématiquement envisager une étape de purification sur colonne de silice. La très faible solubilité du diacide carboxylique oblige alors à passer par une substitution à partir de l'ester tert-butylique, qui donne une tétrazine soluble et purifiable. L'alcool tert-butyl 2-hydroacétate utilisé a été synthétisé selon la procédure reportée dans la littérature<sup>228</sup>. La déprotection pour obtenir la tétrazine d'intérêt H<sub>2</sub>OTz est alors relativement aisée avec l'acide trifluoroacétique ([Figure 116](#)). Il est possible de synthétiser la tétrazine avec un rendement acceptable (48 % sur les deux étapes) à l'échelle du gramme.

<sup>227</sup> Y.-H. Gong, F. Miomandre, R. Méallet-Renault, S. Badré, L. Galmiche, J. Tang, P. Audebert, G. Clavier, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 6121–6128.

<sup>228</sup> J. Jurayj, M. Cushmann, *Tetrahedron* **1992**, 48, 8601–8614.

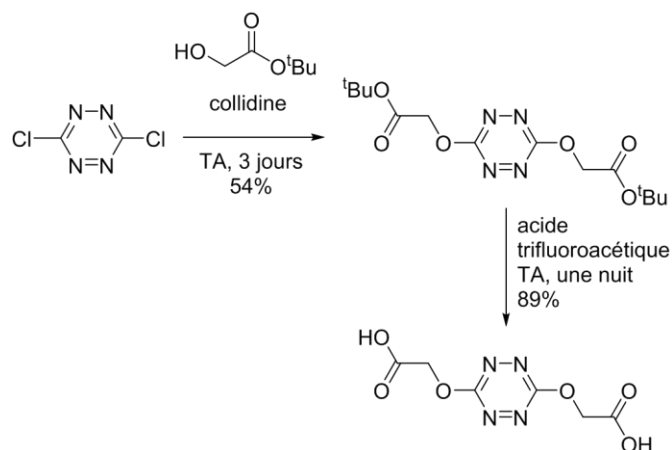


Figure 116 : Schéma de synthèse de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz.

## 1-2- Propriétés spectroscopiques

Les propriétés spectroscopiques de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz ont été étudiées dans l'éthanol. La spectroscopie UV-visible montre deux bandes principales d'absorption et une bande plus faible dans l'UV. L'une centrée à 340 nm ( $\epsilon = 3070 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) correspond à la transition  $\pi-\pi^*$  et l'autre centrée sur 520 nm ( $\epsilon = 480 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), à la transition  $n-\pi^*$ . On peut voir que la transition  $n-\pi^*$  est assez peu dépendante du substituant (le maximum d'absorption était à 525 nm pour la tétrazine H<sub>2</sub>STz), tandis que la transition  $\pi-\pi^*$  l'est beaucoup plus (absorption à 409 nm associée à un coefficient  $\epsilon$  de  $820 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour H<sub>2</sub>STz). Cela avait déjà été observé avec d'autres familles de tétrazine<sup>229</sup>. Enfin une bande faible est visible dans l'UV à 270 nm.

Après excitation à 520 nm, la tétrazine présente une bande d'émission de fluorescence large centrée sur 570 nm. Le rendement quantique mesuré, de 15 %, est comme attendu largement supérieur à celui de la tétrazine H<sub>2</sub>STz (0,4 %).

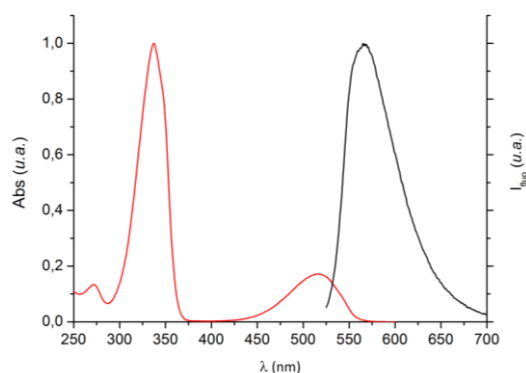


Figure 117 : Spectres d'absorption UV-visible (en rouge) et de fluorescence après excitation à 520 nm (en noire) de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz.

<sup>229</sup> G. Clavier, P. Audebert, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3299–3314.

A l'aide d'un montage composé d'un laser pulsé titane-saphir et d'un dispositif de comptage de photon unique, le déclin de fluorescence a pu être résolu temporellement. Le déclin de fluorescence peut être modélisé par une seule exponentielle décroissante avec un temps caractéristique de 76 ns. Par comparaison à la tétrazine H<sub>2</sub>STz (temps de vie moyen de 2,7 ns), le temps de vie est beaucoup plus long et se définit par un seul type de population de fluorophore (là où il fallait en définir deux pour la tétrazine H<sub>2</sub>STz).

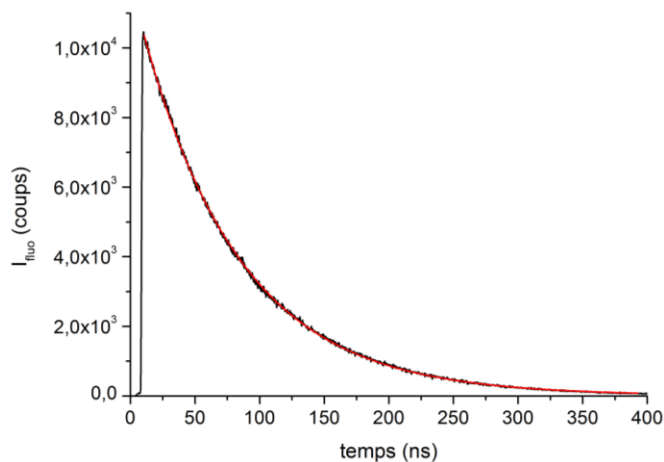


Figure 118 : Déclin de fluorescence résolu en temps de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz (en noir) et affinement mathématique monoexponentiel associé (en rouge).

### 1-3- Quenching par les amines

L'influence de trois amines aromatiques sur la fluorescence de la tétrazine a été évaluée : la N,N-diméthylaniline (DMA), la diphenylamine (DPA) et la triphénylamine (TPA) (voir Figure 119a).

Une solution de H<sub>2</sub>OTz est préparée dans l'éthanol, à une concentration de  $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . A cette solution est ajoutée une quantité croissante d'amine aromatique à partir de solutions concentrées de ces amines dans l'éthanol. Les expériences montrent dans les trois cas une extinction progressive de la fluorescence lorsqu'une quantité croissante d'amine est ajoutée. Le tracé de Stern-Volmer associé à chaque extinction (voir Figure 119b) est linéaire et prouve qu'un seul mécanisme est à l'origine de cette extinction de fluorescence. Les constantes de Stern-Volmer associées sont résumées dans le [Tableau 11](#). Lorsque les sensibilités de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz vis-à-vis de la DMA et de la TPA sont comparées à celles de la tétrazine H<sub>2</sub>STz, l'extinction de la fluorescence est notable pour des concentrations très inférieures (voir [Figure 119c](#) et d).

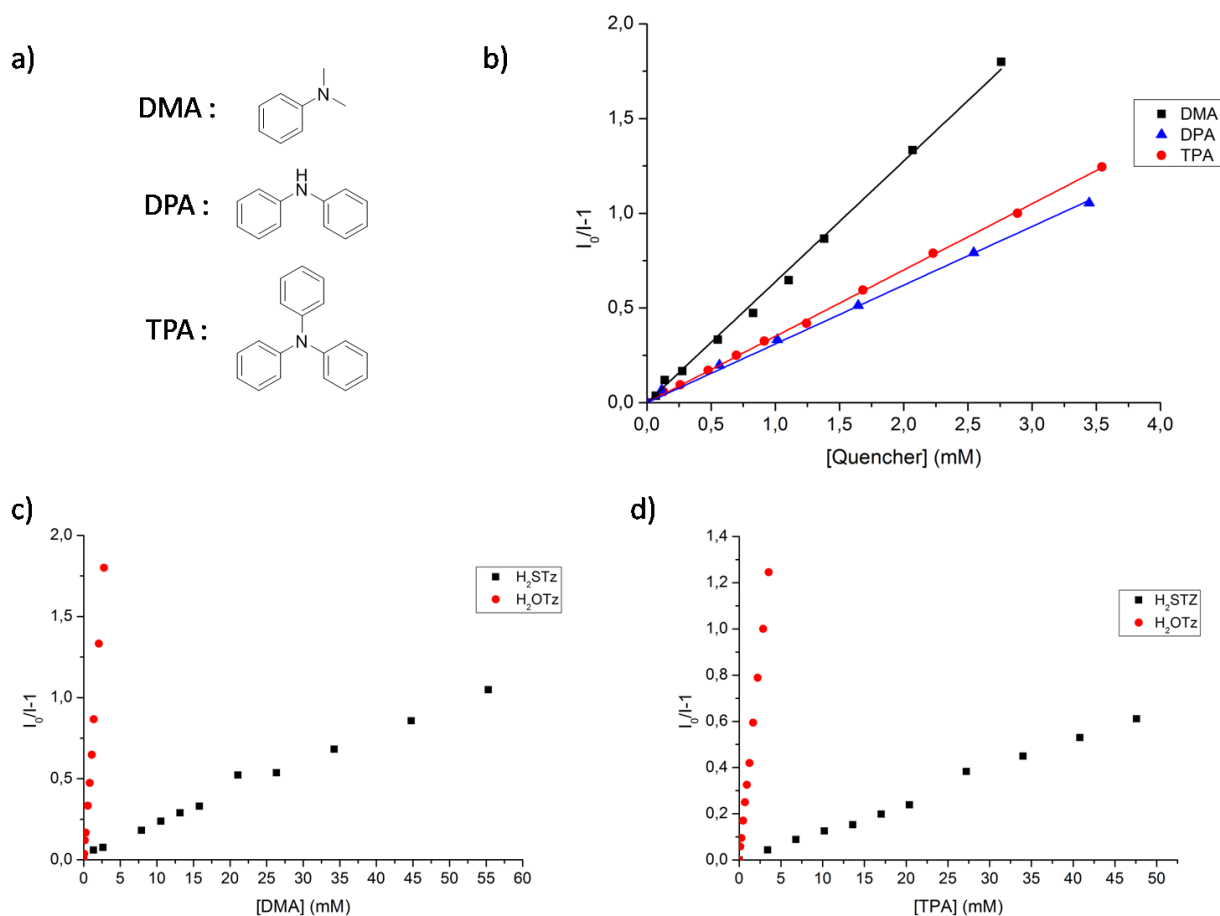


Figure 119 : a) Amines aromatiques testées comme quenchers. b) Tracé de Stern-Volmer du quenching de la fluorescence de H<sub>2</sub>OTz par les trois amines c) Comparaison du tracé de Stern-Volmer du quenching par la DMA de H<sub>2</sub>OTz (en rouge) et H<sub>2</sub>STz (en noir). d) Comparaison du tracé de Stern-Volmer du quenching par la TPA de H<sub>2</sub>OTz (en rouge) et H<sub>2</sub>STz (en noir).

La comparaison des constantes de Stern-Volmer (Tableau 11) indique une sensibilité environ trente fois supérieure pour H<sub>2</sub>OTz. Cela s'explique par le temps de vie moyen de fluorescence de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz qui est une trentaine de fois supérieur à celui de H<sub>2</sub>STz. La fenêtre temporelle dans laquelle la tétrazine excitée est accessible pour un transfert d'électron photo-induit est donc augmentée d'autant. Un potentiel de réduction plus bas pour H<sub>2</sub>OTz pourrait aussi expliquer cette différence (par exemple E<sub>red</sub>(MeO-Tz-OMe) = -1,25 V à comparer à E<sub>red</sub>(MeS-Tz-SMe) = -1,20 V) mais il n'a pas encore été mesuré.

Tableau 11 : Constantes de Stern-Volmer (en L.mol<sup>-1</sup>) associées à l'extinction de la fluorescence par ajout d'amines aromatiques.

	H <sub>2</sub> STz	H <sub>2</sub> OTz
DMA	19,8	637
DPA	-	310
TPA	12,9	350

## 2- Choix d'une stratégie de dopage

### 2-1- Synthèses de solides hybrides à partir de zirconium ou d'aluminium et du seul ligand H<sub>2</sub>OTz

- Système Zr/H<sub>2</sub>OTz

Afin d'obtenir un solide dont les propriétés de luminescence seraient plus intéressantes que celles du MIL-161, l'objectif a été d'obtenir le solide isostructural avec le ligand H<sub>2</sub>OTz. Lorsque les conditions de synthèse qui ont conduit au MIL-161 sont reproduites, on aboutit à un solide hybride, mais quasi-amorphe. Le diagramme de diffraction des RX (Figure 120) montre en effet une bosse de diffraction large centrée sur  $2\theta = 6,5^\circ$  (ce qui correspond aux angles auxquels apparaissent les premiers pics de diffraction du MIL-161).

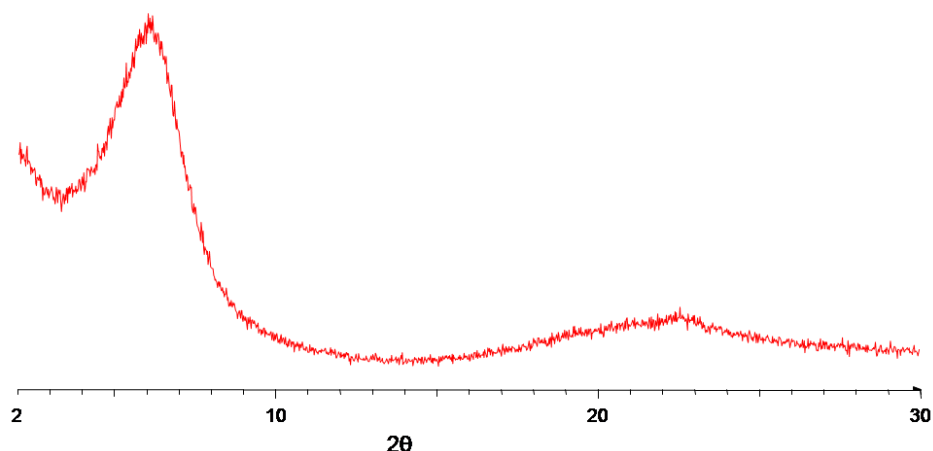


Figure 120 : Diagramme de diffraction des RX sur poudre du solide hybride [OTz/Zr] obtenu.

De multiples conditions (résumées dans le Tableau 12) ont été testées afin d'améliorer la cristallinité, sans succès. On obtient le même solide amorphe, ou aucun solide.

Tableau 12 : Conditions de synthèses explorées dans le système Zr/OTz.

Précurseurs métalliques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ZrCl<sub>4</sub>, Zr(OiPr)<sub>4</sub>, Zr(Acac)<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>,</li> <li>- Oxocluster Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(métacrylate)<sub>12</sub></li> <li>- MOF contenant des clusters Zr<sub>6</sub> : UiO-67, UiO(PDAC)</li> </ul>
Solvants	- DMF, DMF/MeOH, DEF, H <sub>2</sub> O, DMF/H <sub>2</sub> O
Additifs	- Acide acétique, acide benzoïque, HCl
Concentrations	- 0,2mol/L, 0,1 mol/L, 0,02 mol/L
Températures	- 80°C, 100°C, 130°C

La RMN solide (Figure 121) montre que le ligand est intact au sein du composé quasi-amorphe, mais qu'il s'agit bien d'un carboxylate (déplacement chimique décalé d'environ 2 ppm). L'infrarouge confirme cette assertion avec la disparition de la bande de vibration à 1700 cm<sup>-1</sup>, associée à la fonction acide carboxylique.

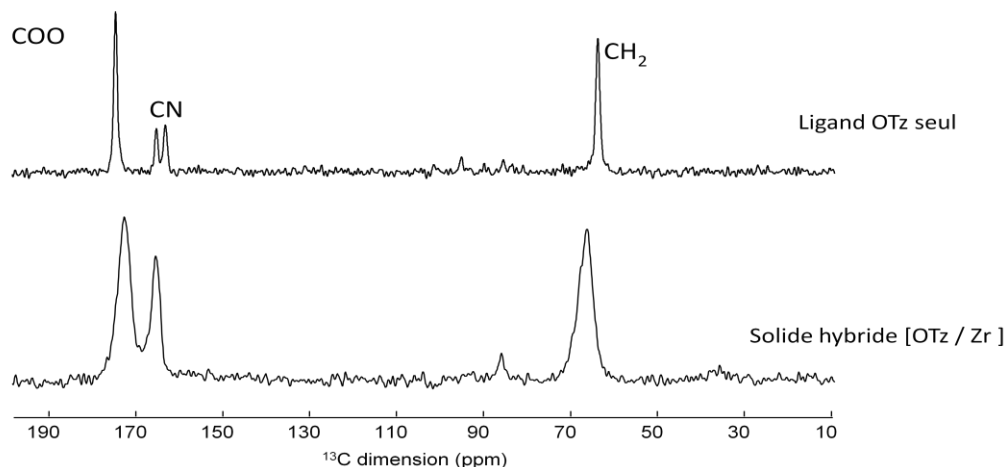


Figure 121 : RMN solide <sup>13</sup>C du ligand H<sub>2</sub>OTz et du solide hybride [OTz/Zr].

L'analyse thermogravimétrique confirme qu'il s'agit bien d'un solide hybride avec deux pertes de masses successives, celle associée au solvant à basse température puis celle correspondant à la combustion de la partie organique du solide, avec une masse résiduelle associée à la partie inorganique. Les résultats pourraient correspondre à une formule Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(OTz)<sub>4</sub> comme dans le MIL-161.

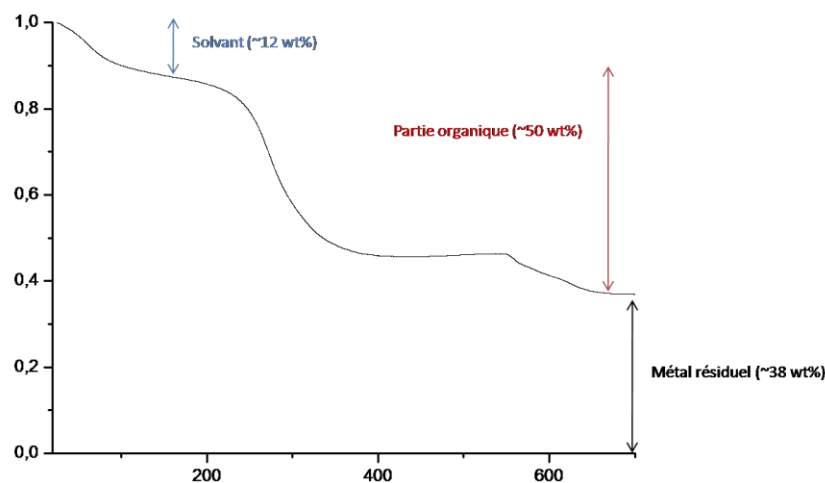


Figure 122 : Analyse thermogravimétrique du solide hybride [OTz/Zr].

Afin de comprendre la différence de réactivité, la solubilité et le pK<sub>a</sub> ont été évalués (par dosage pHmétrique) (Tableau 13). Si ce n'est pour la valeur du deuxième pK<sub>a</sub>, aucune différence notable n'a été observée. La différence de réactivité est peut être d'ordre géométrique (rotation des bras QCH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H

plus ou moins contraint selon la nature de l'hétéroatome Q). Une autre manifestation de cette différence de réactivité entre les deux tétrazines se constate dans l'apparition d'un produit de dégradation tricyclique pour la tétrazine H<sub>2</sub>STz (voir chapitre 2) tandis qu'aucune cyclisation n'a pu être observée dans le cas de H<sub>2</sub>OTz.

**Tableau 13 : Solubilité et pKa des tétrazines H<sub>2</sub>OTz et H<sub>2</sub>STz.**

	Solubilité dans le DMF	pKa
Ligand H <sub>2</sub> STz	6,6.10 <sup>-2</sup> mol/L	4,2 et 4,6
Ligand H <sub>2</sub> OTz	6,9.10 <sup>-2</sup> mol/L	4,4 et 6

- Système Al/H<sub>2</sub>OTz

La réactivité des précurseurs d'aluminium avec la tétrazine H<sub>2</sub>OTz a également été explorée. En effet, l'aluminium présente *a priori* les mêmes avantages que le zirconium. L'aluminium est incolore et ne viendra donc pas perturber l'émission de fluorescence de la tétrazine. De plus, l'ion Al<sup>3+</sup> est trivalent avec un rayon de valence petit, donc peut former, notamment avec les carboxylates, des liaisons fortes et robustes thermiquement et chimiquement. C'est le cas par exemple du MIL-53(Al), stable chimiquement dans l'eau et thermiquement jusqu'à 500°C<sup>230</sup>. Enfin, et contrairement au zirconium, l'aluminium a le mérite d'être très abondant sur Terre (3<sup>e</sup> espèce la plus abondante après l'oxygène et le silicium) et bon marché.

Malheureusement, aucun solide, même amorphe, n'a pu être obtenu par réaction entre un sel d'aluminium Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et la tétrazine dans des conditions de synthèse 'standard' (DMF ou eau, 100°C ou 120°C). Si les travaux de dopage qui suivent ont montré que la tétrazine était capable de complexer l'aluminium, la réactivité n'est peut-être pas suffisante (elle l'est en effet moins que le ligand PDAC avec lequel sera synthétisé un MOF dopé) pour construire des structures étendues : la redissolution en conditions solvothermales des complexes formés l'emporte sur la cristallisation du solide.

## 2-2- La stratégie du dopage de MOF

La synthèse de MOFs à base des cations aluminium et zirconium et de H<sub>2</sub>OTz n'ayant pas abouti, une autre voie de synthèse a été développée : celle de la conception de solides à deux ligands, présentant des géométries similaires. L'un majoritaire et non fluorescent, destiné à garantir la formation

<sup>230</sup> T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.

d'une structure (connue ou non) stable et poreuse, et l'autre minoritaire (d'où le terme de dopage) permettant d'apporter une propriété supplémentaire, la fluorescence dans notre cas (voir Figure 123).

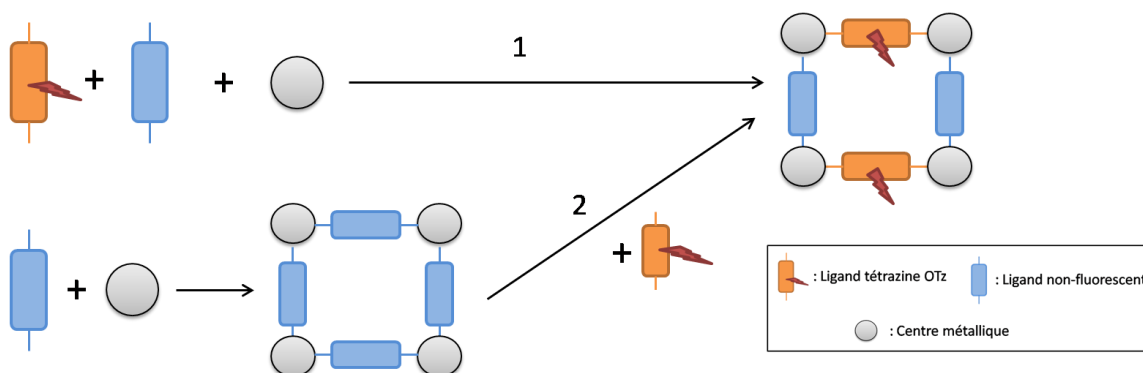


Figure 123 : Schéma général de l'obtention d'un MOF dopé par synthèse one-pot (voie 1) et échange de ligand post-synthèse (voie 2).

Deux ligands ont été choisis pour leur analogie de forme et une taille relativement proches de celles de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz (taille d'environ 8 Å entre les deux carbones porteurs de la fonction carboxylate, déterminée sur une forme cristallisée pure) et leur rigidité (ce qui facilite l'obtention de solides stables et poreux) : l'acide 4,4'-biphényl-dicarboxylique (noté BPDC) et l'acide phénylène-diacrylique – noté PDAc (voir Figure 124). Le BPDC (taille environ 10 Å entre les deux carbones porteurs de la fonction carboxylate) a été recensé dans la littérature comme formant plusieurs phases poreuses avec le zirconium et d'aluminium. Aucune structure n'a été reportée à base du ligand PDAc (taille d'environ 10 Å) et de zirconium ou d'aluminium mais ce ligand a le mérite d'avoir de fortes similitudes avec le ligand H<sub>2</sub>OTz. Il absorbe de plus beaucoup moins que le ligand BPDC ce qui facilite l'obtention de solides optiquement efficaces.

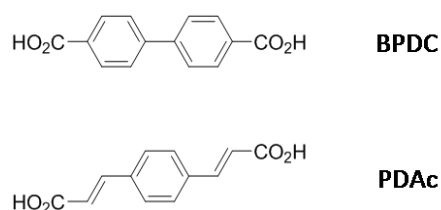


Figure 124 : Ligands utilisés pour la synthèse de MOF dopés par la tétrazine OTz.

Les deux voies possibles de dopage ont été testées : celle dite *one-pot* où le précurseur métallique et les deux ligands sont introduits ensemble dans le mélange réactionnel (Figure 123 – voie 1) et l'échange de ligand post-synthèse où le solide 'non-fonctionnel' est d'abord synthétisé puis une partie des ligands est échangée par la tétrazine OTz (Figure 123 – voie 2). La stratégie type *one-pot* a été privilégiée dans la mesure du possible. Il nous semble en effet qu'elle garantira théoriquement un dopage plus homogène que la stratégie post-synthèse. Toutefois, dans le cas où la structure cible ne peut être obtenue dans la gamme de stabilité de la tétrazine (particulièrement sensible aux hautes températures), la voie 'post-synthèse' a été adoptée.



## 3- Dopage de MOFS à base de zirconium et d'aluminium

### 3-1- UiO-67 dopé OTz

Le solide UiO-67 fait partie de la série isoréticulaire de l'UiO-66 présenté dans le premier chapitre<sup>231</sup>. Il est construit à partir d'hexamères de zirconium reliés à douze de ses voisins par des ligands biphenyl-dicarboxylates pour former une structure 3D. Ce composé possède une surface spécifique BET entre 2300 et 2600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, associée à des micro- et mésopores présentant une ouverture d'environ 8 Å (voir Figure 125).

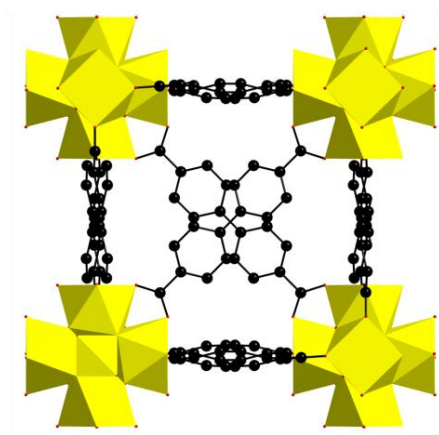


Figure 125 : Structure de l'UiO-67.

#### 3-1-1- Synthèse

L'UiO-67 dopé a été synthétisé par voie directe. Les deux ligands et le précurseur métallique sont dissouts dans un solvant organique et le mélange est chauffé puis le solide filtré et analysé par diffraction des RX sur poudre. La quantité de tétrazine contenue au sein du solide peut être évaluée de façon qualitative grâce à la couleur du solide. En effet, l'UiO-67 pur est blanc tandis que la tétrazine est rose. Les premières optimisations de dopage se sont donc basées sur ce critère, avant de quantifier réellement le taux de dopage par RMN liquide du proton après dissolution (voir plus loin).

Les conditions expérimentales, celles qui ont été maintenues constantes et celles dont l'influence a été explorées, sont résumées dans le Tableau 14.

<sup>231</sup> J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.

Tableau 14 : Conditions expérimentales de synthèse de l'UiO-67 dopé OTz.

Conditions d'expérience communes	
- Métal: Zr - ligands : H <sub>2</sub> BPDC et H <sub>2</sub> OTz - solvant : DMF	
Paramètres explorés	
Précurseurs métalliques	- ZrCl <sub>4</sub> , ZrOCl <sub>2</sub> (uniquement pour les synthèses microonde)
Taux de dopage initial	- $\frac{n(H_2OTz)}{n(BPDC)+n(H_2OTz)} = 0, 5, 10, 15, 20\%$
Concentration	- [métal] = [ligand] <sup>o</sup> = 0,2 mol.L <sup>-1</sup> ou 0,02 mol.L <sup>-1</sup>
Température	- 80°C, 100°C
Temps de synthèse	- 14h, 5 jours
Additif	- HCl (1eq.)
Voies de synthèse	- Statique (réacteur solvothermal) - en ballon, sous agitation - micro-onde

Une concentration standard (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) conduit à un solide dont la couleur (*i.e.* le taux de tétrazine) est inhomogène. La synthèse a donc été menée à une concentration plus faible de 0,02 mol.L<sup>-1</sup>. Ainsi, on obtient une poudre rose (dont l'intensité de la couleur dépend du taux de dopage) homogène et polycristalline.

La synthèse en ballon sous agitation permet d'obtenir l'UiO-67 mais avec un taux de dopage quasi-nul. Au contraire, la synthèse micro-onde permet d'atteindre de bons taux de dopage (juqu'à 5 %), mais le lavage du solide ainsi obtenu s'est révélé difficile : malgré de multiples lavages, du ligand non-coordonné reste systématiquement bloqué dans la structure. La vitesse de croissance cristalline beaucoup plus rapide dans le cas de la synthèse micro-onde doit induire la capture d'une quantité plus importante de ligand. Les synthèses ont donc toutes été effectuées de façon statique dans des réacteurs solvothermaux, qui ont permis d'atteindre de bons taux de dopage et dont le lavage post-synthèse est plus aisé.

Les autres conditions étant maintenues identiques, la synthèse à 80°C permet d'obtenir un taux de dopage supérieur à celle effectuée à 100°C. La différence de réactivité entre les ligands H<sub>2</sub>OTz et BPDC tourne en défaveur de la tétrazine à haute température. De même, l'ajout de HCl défavorise l'incorporation de tétrazine au sein de la structure UiO-67. Il a été montré que l'ajout de HCl joue un rôle prépondérant dans la cinétique de croissance des MOFs à base de zirconium, il n'est donc pas surprenant qu'il puisse intervenir dans la réactivité comparée des deux ligands. Les synthèses ont alors été menées préférentiellement à 80°C et sans ajout de HCl.

L'ensemble des observations vont dans le même sens. Le ligand BPDC semble plus réactif que la tétrazine et les conditions de synthèse favorisant la cinétique (micro-onde, température, présence de HCl, concentration) entraînent une réaction trop rapide du BPDC, ce qui ne laisse pas le temps à la tétrazine de s'incorporer dans la charpente.

La quantité de tétrazine incorporée au sein de la structure est alors essentiellement dictée par le ratio BPDC:H<sub>2</sub>OTz initialement introduit dans le mélange réactionnel, même si des problèmes de reproductibilité et de robustesse de la synthèse n'ont pas permis de garantir un taux de dopage en fonction de la quantité de tétrazine (voir plus loin). Dans tout les cas, on obtient un solide polycristallin homogène plus ou moins rose. La diffraction des RX sur poudre montre dans tout les cas des solides bien cristallisés avec les mêmes pics de diffraction que l'UiO-67 pur (Figure 126).

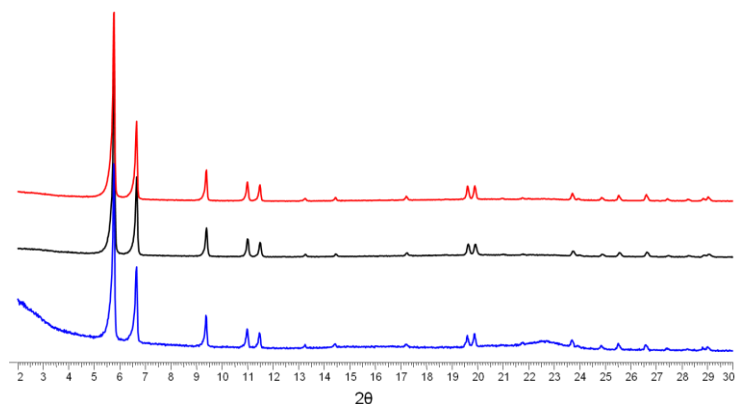


Figure 126 : Diffractogramme RX poudre des solides obtenus à partir de BPDC seul (en bleu), d'un ratio OTz:BPDC = 9:1 (en noir) et 8:2 (en rouge).

Les étapes de lavage et d'activation (élimination du solvant de la structure) sont délicates dans le cas de l'UiO-67 car la structure se révèle instable à l'air libre si le solide est seulement filtré et séché. La dégradation du solide est observée à travers une perte de cristallinité par la diffraction des RX sur poudre ainsi qu'avec une surface spécifique mesurée par adsorption de N<sub>2</sub> à 77K plus faible qu'attendue (voir la partie caractérisation). Le lavage s'effectue donc par centrifugation et remplacement du surnageant par du DMF frais afin d'éliminer les réactifs restants. Ensuite, le DMF est échangé avec de l'acétone plusieurs fois avant que le solide ne soit séché à l'étuve à 100°C puis maintenu en atmosphère anhydre dans un dessiccateur. La cristallinité de la structure est alors maintenue, même après la mesure de surface spécifique (Figure 127).

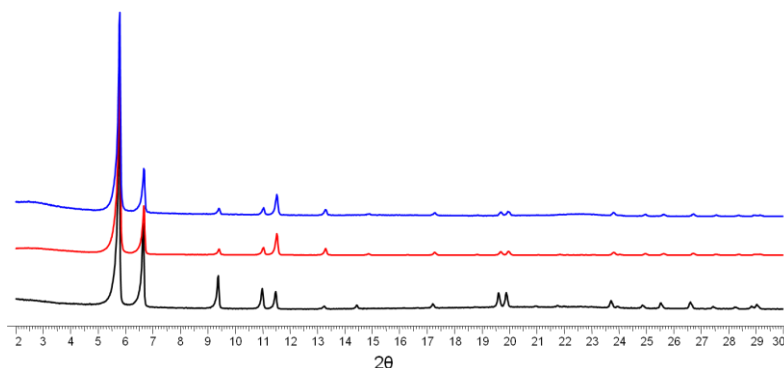


Figure 127 : Diffractogramme RX poudre des solides obtenus à partir d'un ratio BPDC:OTz = 9:1. Brut de synthèse (en noir), après échange à l'acétone et séchage (en rouge) et après sorption de N<sub>2</sub> (en bleu).

Le taux de dopage (défini par  $n(\text{OTz})/(n(\text{OTz})+n(\text{BPDC}))$ ) a été déterminé quantitativement en dissolvant les solides dans un mélange DMSO:HF puis en collectant un spectre RMN <sup>1</sup>H. L'intégration les pics correspondant aux protons aromatiques du BPDC et aux protons CH<sub>2</sub> de OTz (Figure 128) permet alors de quantifier les proportions relatives de chaque ligand.

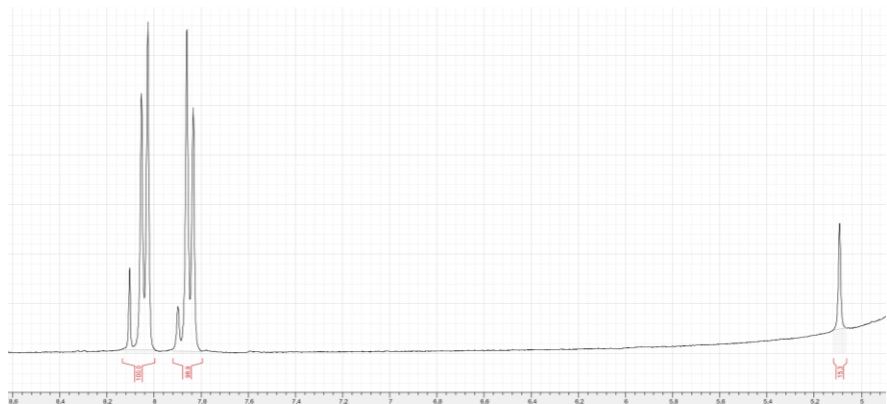


Figure 128 RMN 1H d'un UiO-67 dopé dissout dans un mélange DMSO:HF et intégration afin de déterminer le taux de dopage.

Lorsqu'on compare le taux de dopage final obtenu en fonction du ratio BPDC:H<sub>2</sub>OTz initialement introduit dans le mélange réactionnel (Tableau 15), on peut dresser deux constats importants. Tout d'abord, pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions, le taux de dopage final n'est pas reproductible, avec des différences qui peuvent être importantes (entre 5 et 15 % par exemple). De plus, introduire une plus grande proportion de tétrazine comme ligand ne garantit pas d'avoir un solide contenant plus de tétrazine en fin de synthèse. Ainsi, si le problème d'homogénéité des échantillons a pu être résolu en réduisant la concentration en réactifs, le système est toujours très sensible à des conditions expérimentales difficiles à identifier, comme la présence plus ou moins importante d'eau dans le solvant ou d'autres espèces qui peuvent avoir été piégées dans le Téflon et être libérées pendant la synthèse, perturbant la reproductibilité de l'expérience (comme des acides utilisés lors du lavage des réacteurs en Téflon par exemple).

Tableau 15 : Taux de dopage déterminés par RMN <sup>1</sup>H des UiO-67 dissous.

Ratio n(H <sub>2</sub> OTz)/n(ligand total) initial	Taux de dopage final
10 %	1 % (exp. 1)
	5 % (exp. 2)
15 %	5,4 %
20 %	4,6 % (exp. 1)
	15 % (exp. 2)
25 %	9 %
30 %	6,6 %

## 3-1-2- Caractérisations

- Infrarouge

La spectroscopie infrarouge des UiO-67 dopés montre très peu de différences avec l'UiO-67 pur (Figure 129). Seule une bande caractéristique de la tétrazine à 1045 cm<sup>-1</sup> différencie l'UiO-67 pur des composés dopés. Comme attendu, cette bande croît entre le solide dopé à 5 % et celui à 15 %. La spectroscopie infrarouge nous indique toutefois que les solides ne contiennent pas d'acide libre, tant du BPDC que du H<sub>2</sub>OTz, par l'absence d'une bande de vibration vers 1700 cm<sup>-1</sup>. Ainsi, les deux ligands (OTz et BPDC) sont bien contenus dans la charpente et ne sont pas piégés dans les pores. De même, l'absence de bande vers 1650 cm<sup>-1</sup> confirme le bon lavage avec l'élimination du DMF, solvant de la réaction et des premiers lavages.

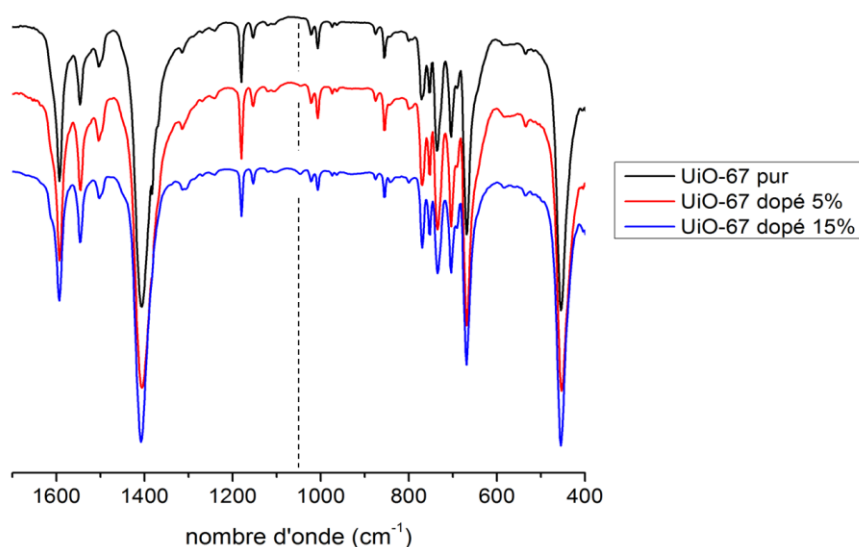


Figure 129 : Spectres infrarouges de l'UiO-67 pur (en noir) et des UiO-67 dopés à 5 % (en rouge) et à 15 % (en bleu). Le trait en pointillé indique la bande caractéristique de OTz au sein de la structure.

- Adsorption d'azote à 77K

La porosité des solides a été évaluée par adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K (Figure 130). Il apparaît que le dopage induit un léger déclin de la surface BET, passant de 2660 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 2600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le solide dopé à 1 %, 2650 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, pour le solide dopé à 5 % et 2345 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le solide dopé à 15 %.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette décroissance. Tout d'abord, cela peut être lié à l'instabilité de l'UiO-67 et cette tendance à la décroissance peut être une coïncidence. En effet, l'UiO-67 dopé à 1 % présente une surface spécifique elle-même un peu basse malgré le faible taux de dopage et vient contredire cette tendance. De plus, l'activation (lavage et échange de solvant) de l'UiO-67 est une phase délicate du traitement et peut avoir une influence directe sur la surface spécifique. Les premières

publications traitant de la synthèse de l'UiO-67 reportaient une surface spécifique relativement basse<sup>232</sup> avant que Mondloch *et al.* ne publient une procédure<sup>233</sup>, utilisée dans notre cas, qui permet d'accéder à une surface spécifique plus importante (échange par l'acétone avant de laisser sécher à l'air libre). Les auteurs attribuent la perte de la porosité à la force capillaire liée au départ de l'eau (aussi contenue dans le DMF) qui entraînerait la dégradation du solide. Le passage par un solvant moins polaire et plus volatil comme l'acétone permet de réduire cette tension capillaire. Dans notre cas, il a aussi été observé des surfaces spécifiques très basses lorsque le solide était activé différemment (par filtration directement après la synthèse ou par échange avec un autre solvant) ou après avoir été laissé évoluer quelques temps (un mois par exemple). La différence n'est peut-être alors pas à attribuer au dopage. Si ce déclin est attribué au dopage, plusieurs explications peuvent être avancées. Le solide peut être constitué d'un mélange de deux phases, l'une correspondant à l'UiO-67 (contenant ou non du H<sub>2</sub>OTz) et une autre phase non-poreuse et totalement amorphe, non visible alors par l'intermédiaire de la diffraction des RX sur poudre. Cette hypothèse est toutefois démentie par l'homogénéité de forme observée par microscopie électronique à balayage (voir plus loin).

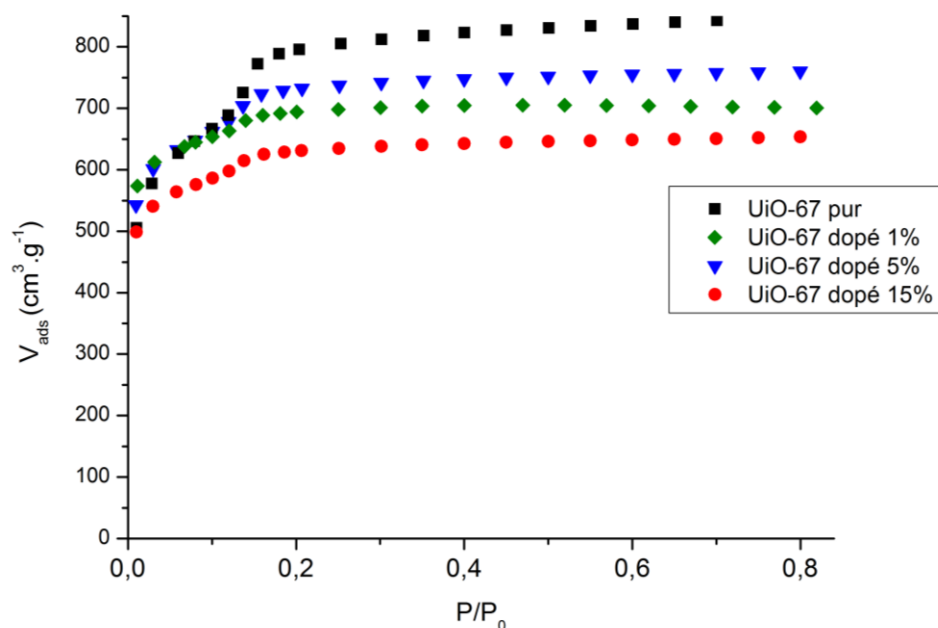


Figure 130 : Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K de l'UiO-67 pur (en noir) et des UiO-67 dopé à 1 % (en vert), 5 % (en bleu) et 15 % (en rouge).

<sup>232</sup> S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalleri, S. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud, S. Bordiga, *Phys Chem Chem Phys* **2012**, 14, 1614–1626.

<sup>233</sup> J. E. Mondloch, M. J. Katz, N. Planas, D. Semrouni, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8944.

- ATG

L'analyse thermogravimétrique des solides dopés (Figure 131) permet de confirmer la présence des deux ligands au sein du solide. En effet, le ligand OTz est plus fragile thermiquement, avec une décomposition qui commence vers 200°C, que le BPDC, dont la combustion a lieu vers 450°C dans l'UiO-67. Les courbes montrent alors deux pertes de masses successives, preuves de la présence de la tétrazine et du ligand BPDC. Le solide dopé à 15 % présente un saut lié à la combustion de la tétrazine plus marqué que celui dopé à 5 %. La quantification pour remonter à un taux de dopage reste difficile car la tétrazine se décompose en plusieurs étapes et une part des étapes de combustion peut se confondre avec la combustion du BPDC. La légère incertitude quant au départ de molécules à basse température augmente également l'imprécision du calcul.

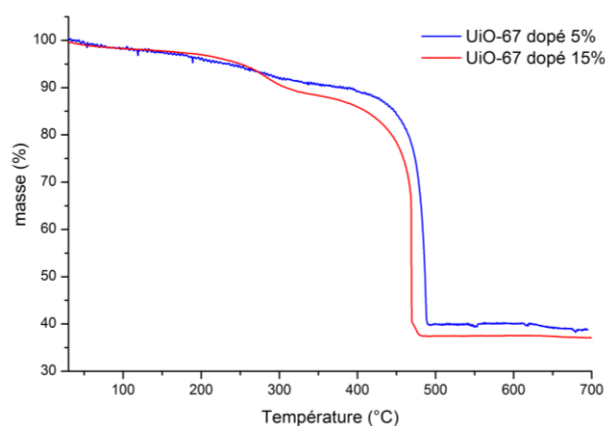


Figure 131 : Analyse thermogravimétrique des UiO-67 dopés à 5 % (en bleu) et à 15 % (en rouge).

- MEB

Les clichés de microscopie électronique à balayage révèlent des échantillons d'une grande homogénéité, sous la forme de particules sphéroïdes de 300 nm environ. Certaines cristallites montrent aussi une morphologie octaédrique caractéristique de l'UiO-66 et de ses dérivés<sup>234</sup>. Les images suggèrent donc la présence d'une seule phase incluant les deux ligands.

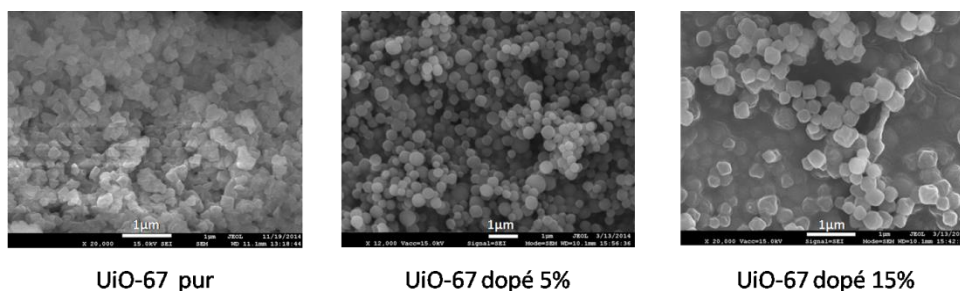


Figure 132 : Clichés de microscopie électronique à balayage des UiO-67 non dopés et dopés (5 % et 15 %).

<sup>234</sup> A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. - Eur. J.* **2011**, 17, 6643–6651.

### 3-2- MIL-140C dopé OTz

Le solide MIL-140C fait partie de la série isoréticulaire des MIL-140 présentée dans le premier chapitre<sup>235</sup>. Il se compose de chaînes inorganiques d'heptaèdre ZrO<sub>7</sub>. Chaque chaîne est reliée à quatre autres par le ligand biphenyl-dicarboxylate pour former une structure 3D, avec une porosité permanente assurée par des canaux unidimensionnels. Il présente une surface spécifique BET de 650 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, avec une ouverture de pores d'environ 8 Å (voir Figure 133). Par comparaison à l'UiO-67, le MIL-140C ne se forme qu'à haute température (au-delà de 150°C) et en présence d'acide acétique (dont le rôle n'est pas encore clairement déterminé).

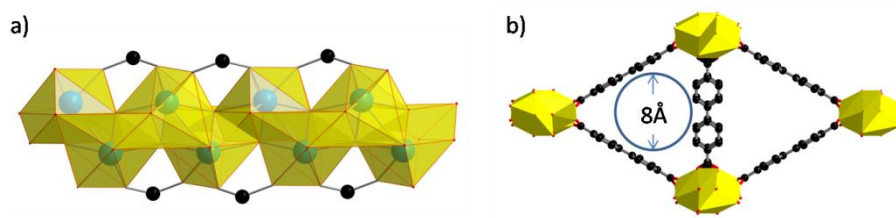


Figure 133 : Structure du MIL-140C. a) Chaînes inorganiques de Zr. b) Structure selon l'axe c avec les canaux triangulaires.

#### 3-2-1- Synthèse

Il n'a pour le moment pas été possible de synthétiser par voie *one-pot* le MIL-140C dopé OTz. En effet, les conditions de synthèse qui favorisent le MIL-140C par rapport à l'UiO-67 se situent à trop haute température (200 °C) pour la tétrazine. Le MIL-140C peut aussi être synthétisé en ballon à reflux (150 °C dans le DMF). La cristallisation du solide pur (sans tétrazine) a été suivie par prélèvement *ex-situ* : les différents diffractogrammes montrent l'apparition d'un solide précurseur à court temps de synthèse (1 h) qui disparaît pour permettre la croissance du MIL-140C à partir de 2 h de synthèse (voir Figure 134). Malheureusement, la tétrazine H<sub>2</sub>OTz ne supporte pas ces conditions de synthèse et on constate une dégradation de celle-ci à partir de 40 minutes à cette température.

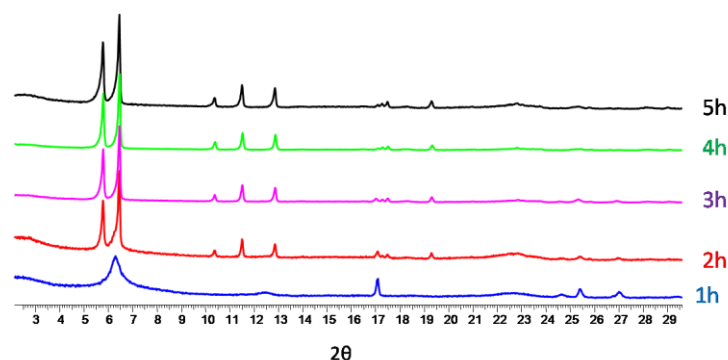


Figure 134 : Figures de diffraction des RX sur poudre des solides prélevés du mélange réactionnel du MIL-140C.

<sup>235</sup> V. Guillermin, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9267–9271.



La voie de synthèse privilégiée pour le moment est donc un échange de ligand post-synthèse. Cette méthode a été proposée récemment dans la littérature et a permis la fonctionnalisation de MOFs au zirconium<sup>236,237</sup>. Le solide MIL-140C a été synthétisé, puis lavé et activé selon la procédure reportée<sup>235</sup>. Le solide est ensuite dispersé dans un solvant contenant de la tétrazine (plus ou moins dissous selon le solvant et la température) et le mélange est laissé sous agitation en chauffant pour une nuit puis filtré et rincé. L'influence du solvant et de la température a été évaluée (voir [Tableau 16](#)) afin d'avoir un taux de dopage important tout en conservant une bonne cristallinité.

Tableau 16 : Conditions expérimentales de l'échange de ligand post-synthèse sur le MIL-140C.

Conditions d'expérience communes	
- m(MIL-140 C) = 210 mg - m(OTz) = 138 mg (correspondant à un ratio $n(\text{Zr}_{\text{MIL-140 C}}) / n(\text{OTz}) = 1$ ) - une nuit sous agitation	
Paramètres explorés	
Température	50°C, 80°C
Solvant	H <sub>2</sub> O, (H <sub>2</sub> O:DMF) = (3:1), (H <sub>2</sub> O:DMF) = (1:1), (H <sub>2</sub> O:DMF) = (1:3), DMF

A 50°C, la part croissante de l'eau dans le mélange de solvant a deux effets. Plus le taux d'eau est important, plus la quantité de tétrazine insérée dans le solide sera importante (voir photographies [Figure 135](#)). Toutefois, la part grandissante d'eau entraîne aussi une dégradation de la cristallinité du solide, attestée par un élargissement des pics de diffraction et l'apparition de pics larges de diffraction à d'autres angles à partir du ratio (DMF:eau) = (1:3) (voir [Figure 135](#)).

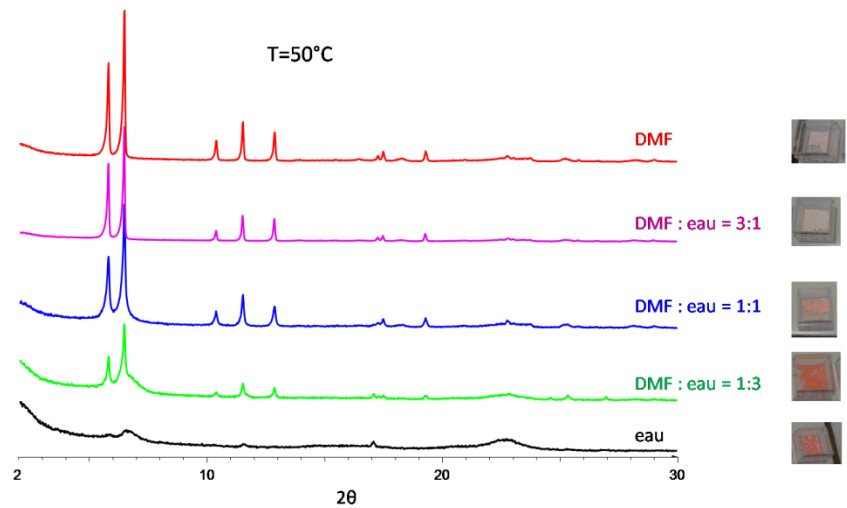
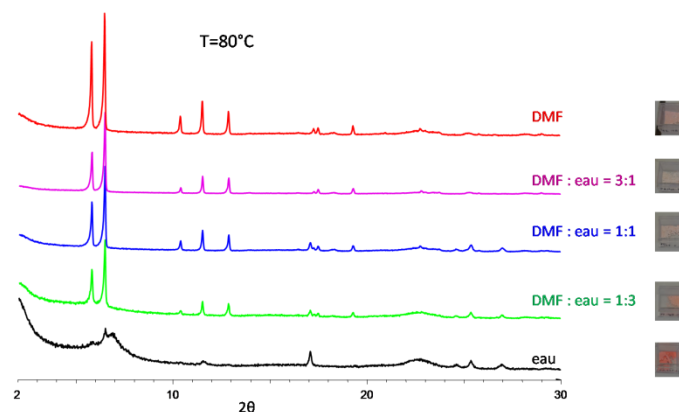


Figure 135 : Diagrammes de diffraction des RX sur poudre des solides MIL-140C après un traitement post-synthèse à 50°C, en fonction du solvant de l'expérience et photographies des solides obtenus montrant l'incorporation de la tétrazine (plus le solide est rose, plus la quantité de tétrazine incorporée est importante).

<sup>236</sup> M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem Sci* **2012**, 3, 126–130.

<sup>237</sup> M. Kim, S. M. Cohen, *CrystEngComm* **2012**, 14, 4096–4104.

A 80°C, l'eau a le même effet sur la cristallinité avec une dégradation du solide dans l'eau pure, même si l'on note cette fois peu de dégradation pour des taux d'eau inférieurs (Figure 136). L'augmentation de la température ne semble pas favoriser le dopage car on ne note qu'une très faible quantité de tétrazine dans les solides sauf pour celui dont la réaction a eu lieu dans l'eau pure (tous les solides sont blancs – voir photographies Figure 136)



*Figure 136 : Diagrammes de diffraction des RX sur poudre des solides MIL-140C après un traitement post-synthèse à 80°C, en fonction du solvant de l'expérience et photographies des solides obtenus montrant l'incorporation de la tétrazine (plus le solide est rose, plus la quantité de tétrazine incorporée est importante).*

Ainsi, les conditions retenues sont un échange à 50°C avec un mélange de solvant (eau:DMF) = (1:1). Deux solides ont été synthétisés dans ces conditions et leurs caractérisations ont mis en lumière un problème de reproductibilité. En effet, si les deux solides sont bien cristallisés et contiennent de la tétrazine, le taux de dopage (déterminé par dissolution du MOF suivie d'une RMN <sup>1</sup>H) varie de 5 % à 15 %. Les raisons de ce problème de reproductibilité n'ont pas été encore élucidées.

### 3-2-2- Caractérisations

- Infrarouge

La spectroscopie infrarouge des MIL-140C dopés montre très majoritairement des bandes de vibration correspondant à celle du MIL-140C pur (Figure 137). Toutefois, contrairement à l'UiO-67 dopé, la bande à 1045 cm<sup>-1</sup> est beaucoup plus marquée et une autre bande à 1500 cm<sup>-1</sup> indique aussi la présence de la tétrazine OTz au sein du solide. La spectroscopie infrarouge nous indique aussi que les solides ne contiennent pas d'acide libre, tant du BPDC que du H<sub>2</sub>OTz. Tous les ligands étant déprotonnés, ils sont *a priori* liés au zirconium et donc inclus dans la charpente. De même, l'absence de bande vers 1650 cm<sup>-1</sup> (excepté pour le celui dopé à 5 %) confirme le bon lavage avec l'élimination du DMF, solvant de la réaction et des premiers lavages.

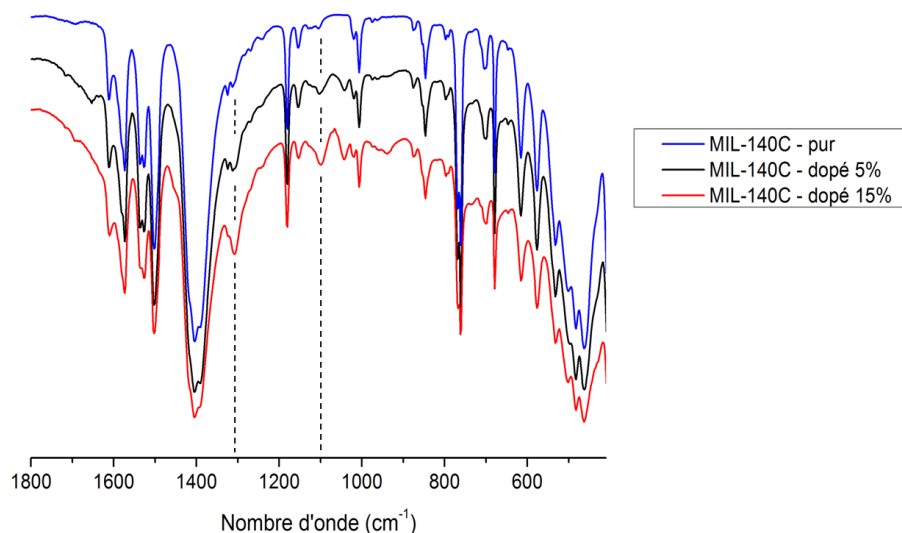


Figure 137 : Spectres infrarouge du MIL-140C pur (en noir) et des MIL-140C dopés à 5 % (en rouge) et à 15 % (en bleu). Les traits en pointillé indiquent les bandes caractéristiques de OTz au sein de la structure.

- Adsorption d'azote à 77K

La porosité des solides a été évaluée par adsorption de N<sub>2</sub> à 77K (Figure 138). Il apparaît que le dopage induit un déclin de la surface spécifique BET, passant de 680 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 440 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le solide dopé à 15%.

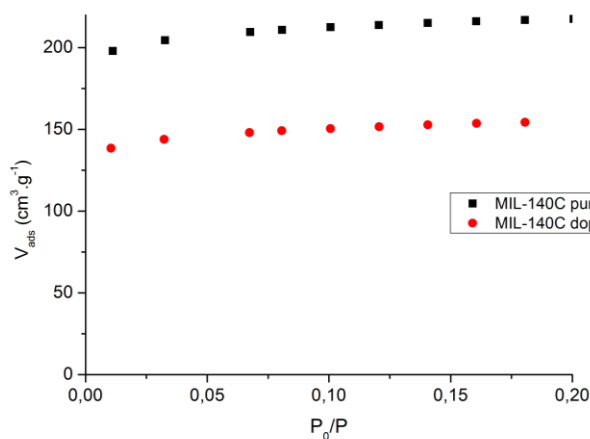


Figure 138 : Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K du MIL-140C pur (en noir) et dopé à 15 % (en rouge).

Comme avec l'UiO-67, plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce déclin. Tout d'abord la configuration de la tétrazine au sein de la structure peut induire un bouchage des pores. En effet le solide MIL-140C tire sa porosité de ses canaux unidimensionnels, très sensibles à l'encombrement en leur sein, car un seul obstacle bouche l'intégralité du canal (à l'inverse de l'UiO-67 où les chemins d'accessibilité sont multiples, du fait de la porosité 3D). De plus, il est vraisemblable que la tétrazine se

concentre plutôt à la périphérie des particules plutôt qu'au centre, au vu de la stratégie de synthèse qui nécessite la migration de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz au sein de la structure, ce qui lui confère un grand pouvoir de nuisance sur la porosité du MIL-140C. L'hypothèse de l'existence d'une autre phase amorphe et non-poreuse peut être également envisagée.

- MEB

Les clichés de microscopie électronique à balayage ne permettent pas de conclure quant à l'homogénéité du solide. En effet, le MIL-140C initial présente des cristallites de tailles et de morphologies très diverses (Figure 139). Le solide dopé à 5 % présente les mêmes variétés de forme que le solide initial. On retrouve toujours toutefois des formes de plaquettes caractéristiques du MIL-140C.

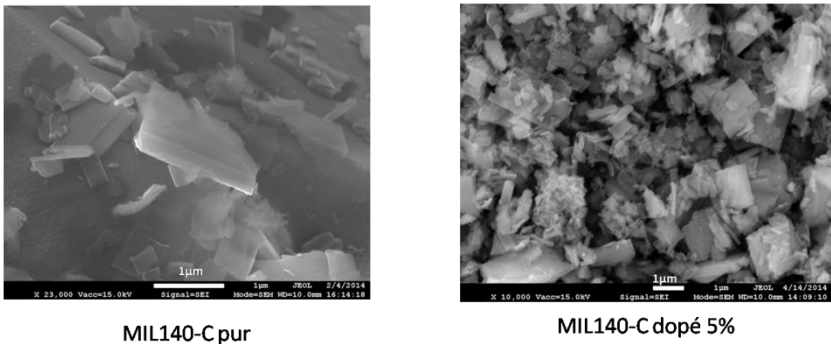


Figure 139 : Images de microscopie électronique à balayage du MIL-140C pur (à gauche) et dopé à 5 % (à droite).

3-3- Système PDAc/Zr

3-3-1- Avant dopage : Synthèse de MOFs à base de PDAc et de Zr

A ce jour, aucun MOF basé sur le ligand PDAc (Figure 124) et le zirconium n'a été décrit et le travail a commencé par la synthèse de deux nouveaux MOFs.

Les deux solides se synthétisent à partir d'un mélange stœchiométrique de ligand PDAc et de ZrCl<sub>4</sub> dans le DMF, à 100°C pendant une nuit. Le premier solide est obtenu sans rien ajouter au mélange réactionnel tandis que le deuxième composé est obtenu en acidifiant le milieu par ajout de HCl. Les conditions de synthèse optimales sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 17 : Conditions de synthèse optimisées pour l'obtention des Phases 1 et 2.

	n <sub>ZrCl4</sub> (mmol)	n <sub>PDAc</sub> (mmol)	V <sub>DMF</sub> (mL)	n <sub>HCl</sub> (mmol)	Conditions de chauffage
Phase 1	0,1	0,1	0,5	0	100°C une nuit
Phase 2	0,1	0,1	0,5	5	100°C une nuit

Dans les deux cas, on obtient des poudres blanches polycristallines. La diffraction des RX sur poudre (Figure 140) prouve que les deux structures sont différentes (malgré la coïncidence de certains pics de diffraction, l'indexation respective prouvera leur différence) et relativement bien cristallisées.

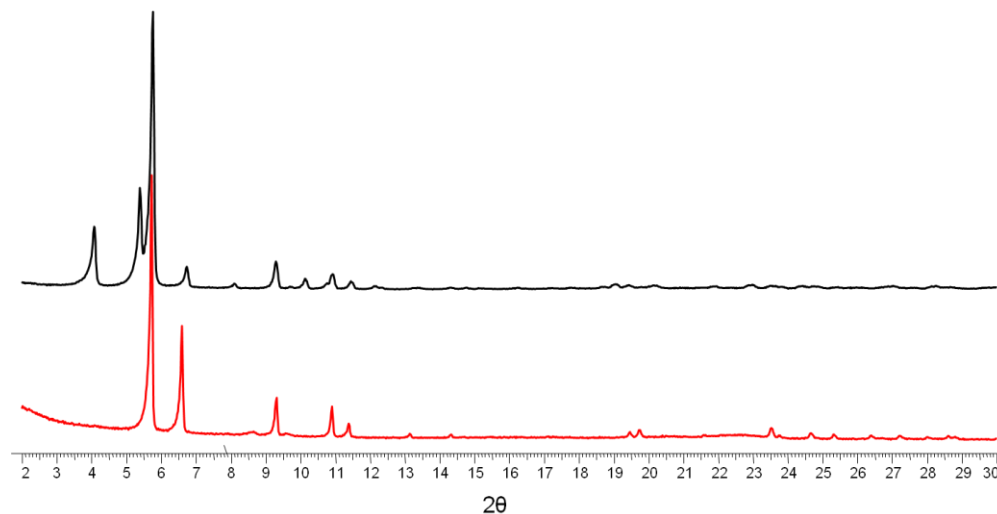


Figure 140 : Diagrammes de diffraction des RX sur poudre des phases 1 (en rouge) et 2 (en noir) issues de la réaction de PDAc avec  $\text{ZrCl}_4$ .

Lorsque les deux solides sont laissés à sécher à l'air libre, les structures évoluent de façon irréversible, comme le montrent les diagrammes de diffraction collectés après ce traitement (voir Figure 141). La phase 1 présente une perte de la cristallinité avec un élargissement des pics, comme cela a pu être observé par exemple pour l'UiO-67 en l'absence de synthèse d'une activation adapté. Cette même procédure n'améliore pas la stabilité de cette phase 1. Pour la phase 2, on peut voir qu'une partie des pics disparaît tandis que ceux encore visibles s'élargissent.

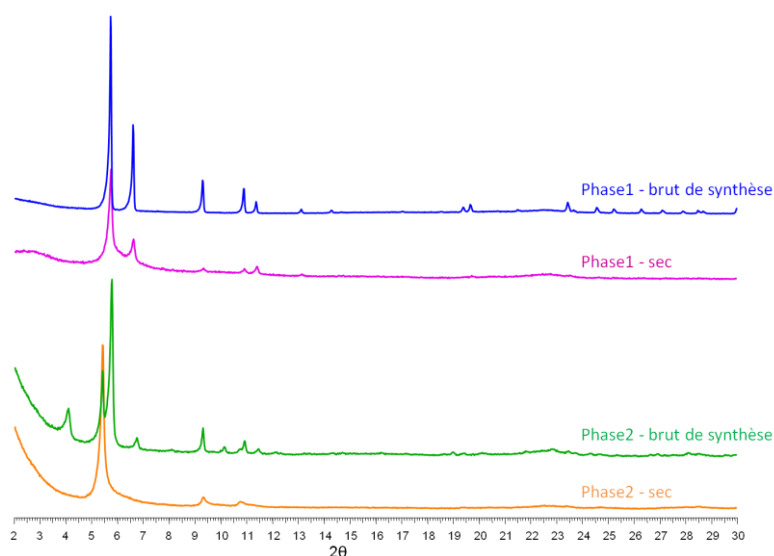


Figure 141 : Evolution des diagrammes de diffraction des RX sur poudre des phases 1 et 2 après séchage à l'air libre.

3-3-2 - Indexation et résolution des structures

- Phase 1

Un diagramme de diffraction des RX sur un capillaire de la phase 1 en suspension dans le DMF a été collecté sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. Ce diagramme s'indexe dans un système cubique avec le paramètre de maille  $a = 27,204 \text{ \AA}$ . Plusieurs groupes d'espace concordent avec les extinctions systématiques observées sur le diffractogramme : F23, Fm-3, F432, F-43m et Fm-3m.

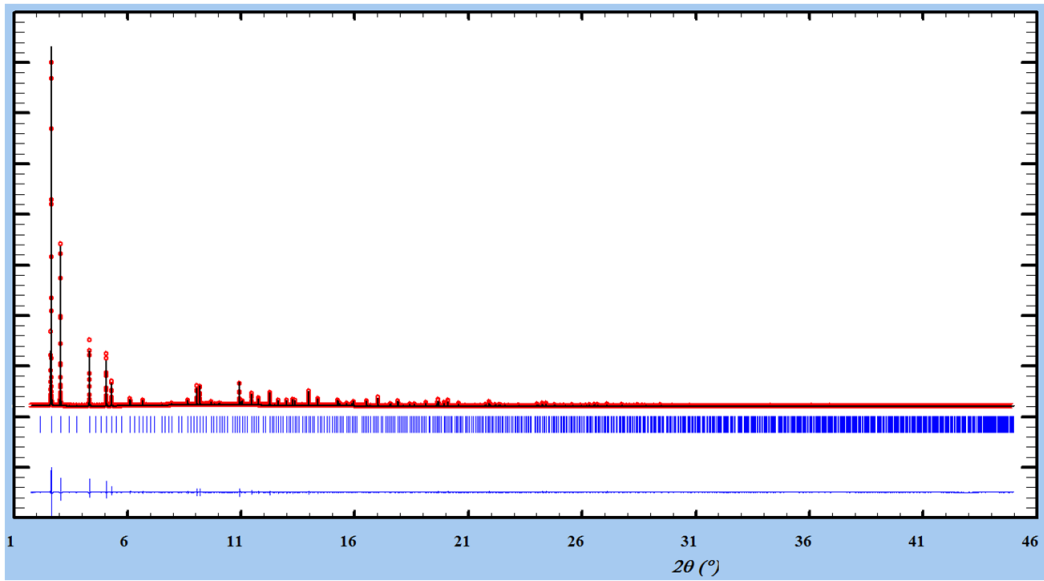


Figure 142 : Diagramme de diffraction des RX de la phase 1 dans du DMF collecté au synchrotron SOLEIL ( $\lambda = 0.726100 \text{ \AA}$ ) et Pattern Matching avec les paramètres de maille trouvés lors de l'indexation.

La résolution structurale ne s'est pas poursuivie au-delà car les expériences de dopage se sont révélées plus efficace au sein de la phase 2 (voir partie suivante). Cependant, au vu du diffractogramme, des paramètres de maille et des groupes d'espace plausibles, il est très vraisemblable que ce solide fasse partie de la série isoréticulaire de l'UiO-66 (voir [Tableau 18](#)). La différence dans le groupe de symétrie dépend entre autre de la symétrie ponctuelle compatible avec le ligand.

Tableau 18 : Paramètres de maille de la série isoréticulaire de l'UiO-66 et de la phase 1.

	UiO(66) (benzène- dicarboxylate)	UiO (muconate)	UiO (naphtalène- dicarboxylate)	UiO-67 (biphényl- dicarboxylate)	Phase 1	Uio-68 (azobenzène- dicarboxylate)
$a \text{ (\AA)}$	20,70	20,818	23,808	26,878	27,204	29,571
$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	8870	9022	13495	19417	20132	25858
Groupe d'espace	F3-3m	Fm-3m	F23	F432	classe de Laue m-3 ou m-3m	Fm-3

- Phase 2

Un diagramme de diffraction des RX sur un capillaire de la phase 2 en suspension dans le DMF a été collecté sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL (voir Figure 143). Ce diagramme s'indexe dans un système hexagonal avec les paramètres de maille  $a = 19,262 \text{ \AA}$  et  $c = 44,177 \text{ \AA}$ . Plusieurs groupes d'espace concordent avec les extinctions systématiques observées sur le diffractogramme :  $P6_3mc$ ,  $P6_2c$ ,  $P6_3/mmc$ ,  $P3_1c$ ,  $P-3_1c$ . Cette indexation prouve que ce solide ne contient pas de phase 1.

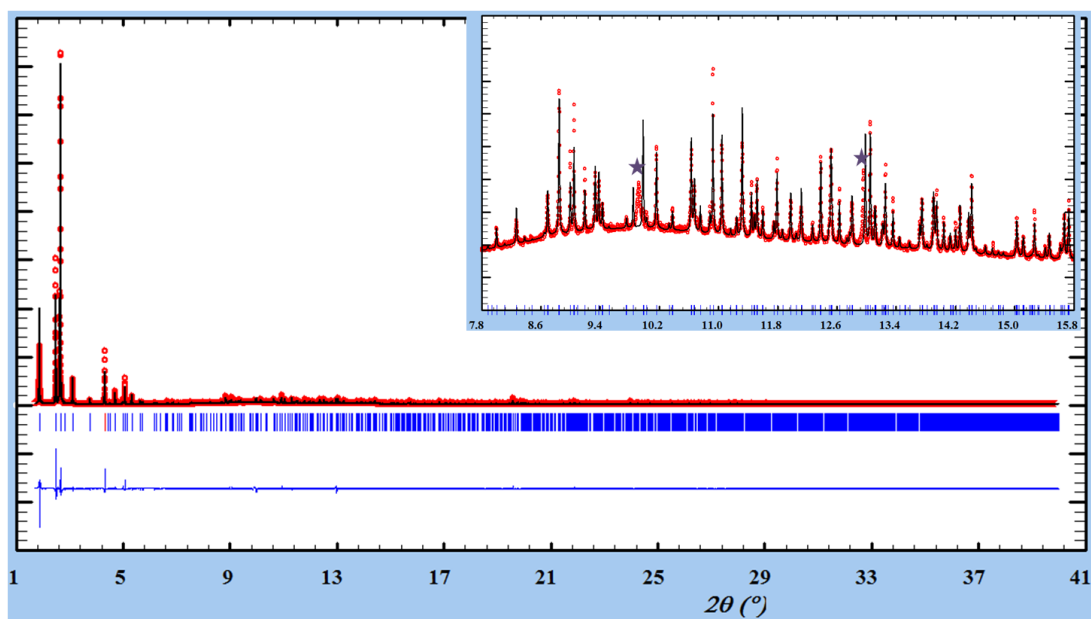


Figure 143 : Diagramme de diffraction des RX de la phase 2 dans du DMF collecté au synchrotron SOLEIL ( $\lambda = 0.726100 \text{ \AA}$ ) et Pattern Matching avec les paramètres de maille trouvés lors de l'indexation. Dans l'encart: Agrandissement sur la zone  $2\theta = 8-16^\circ$  avec indiqué par une étoile violette une impureté qui ne s'indexe pas.

- Infrarouge

Le spectre infrarouge de la phase 2 nous fournit plusieurs informations (Figure 144). Tout d'abord, l'absence de bande vibrationnelle à  $1700 \text{ cm}^{-1}$  nous prouve qu'un lavage à l'éthanol et au DMF permet de se débarrasser du ligand libre contenu dans la structure. Cela indique qu'il n'y a pas de ligand mono-coordiné. A l'inverse, les bandes de vibrations à  $1550$  et  $1400 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à des vibrations C=O d'un carboxylate. De plus, la bande à  $1650 \text{ cm}^{-1}$  nous indique qu'il y a toujours du DMF dans la structure, même après avoir laissé sécher le solide pendant plusieurs jours. L'assignement de cette bande au DMF est confirmé par l'analyse thermogravimétrique (voir plus loin).

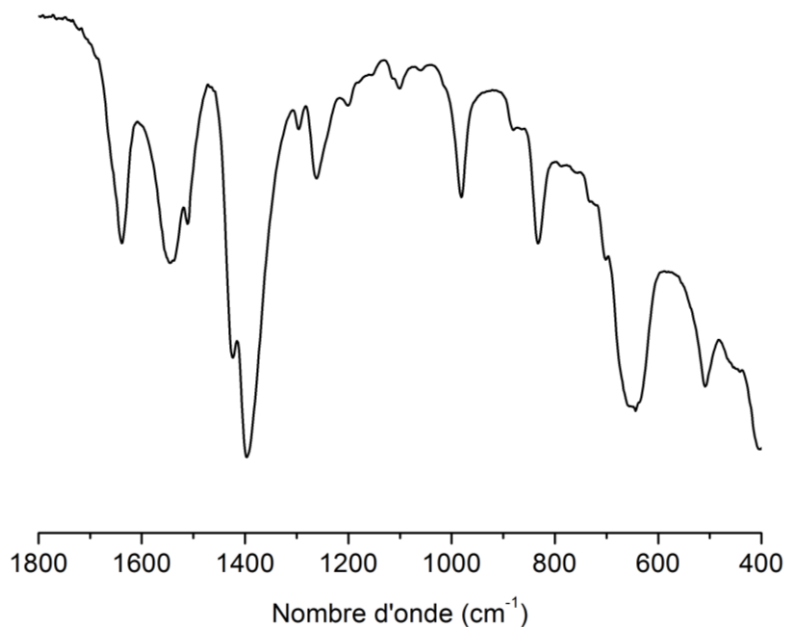


Figure 144 : Spectre infrarouge de la phase 2 lavée à l'éthanol et au DMF.

- MEB et EDX

Les images MEB de la phase 2 montrent des poudres homogènes qui s'apparentent à des plaquettes agglomérées sous la forme de boules de 3  $\mu\text{m}$  environ (Figure 145). Cette apparence est assez différente des formes octaédriques rencontrées dans le cas de l'UiO-66 et de ses dérivés.

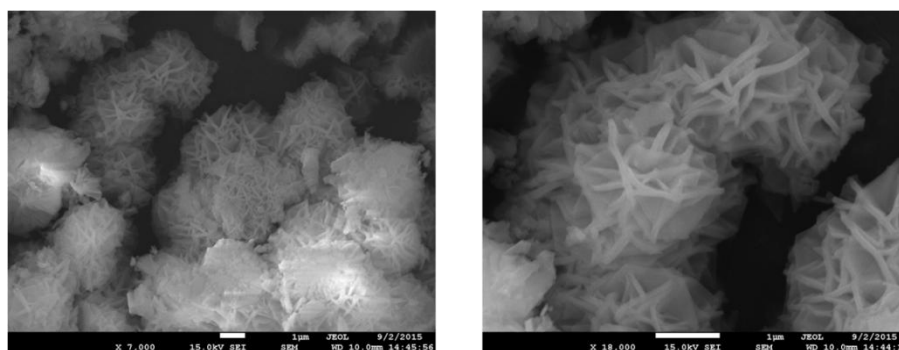


Figure 145 : Images MEB de la phase 2 (sec).

Les mesures d'EDX effectuées sur ces échantillons (lavés au DMF et à l'éthanol) nous fournissent un ratio Zr:Cl de 95:5. Si ce ratio est homogène sur l'échantillon, il est différent de celui mesuré sur un autre échantillon, lavé à l'acétone (mais dont le diagramme de diffraction et l'apparence des cristallites sont semblables) qui donne un ratio 85:15. Il semblerait alors que le chlore puisse être traité comme une impureté et qu'il n'entre pas dans la composition de la structure.



- ATG

La courbe d'analyse thermogravimétrique de la phase 2, lavée à l'éthanol et au DMF, montre deux pertes de masses, l'une à basse température correspondant au départ du solvant (EtOH et DMF), l'autre à la combustion du ligand PDAC, pour laisser une masse résiduelle correspondant à l'oxyde métallique (Figure 146). L'analyse quantitative de cette courbe permet de déduire une formule hypothétique : Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(PDAC)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>4</sub>(DMF)<sub>3</sub> (voir Tableau 19).

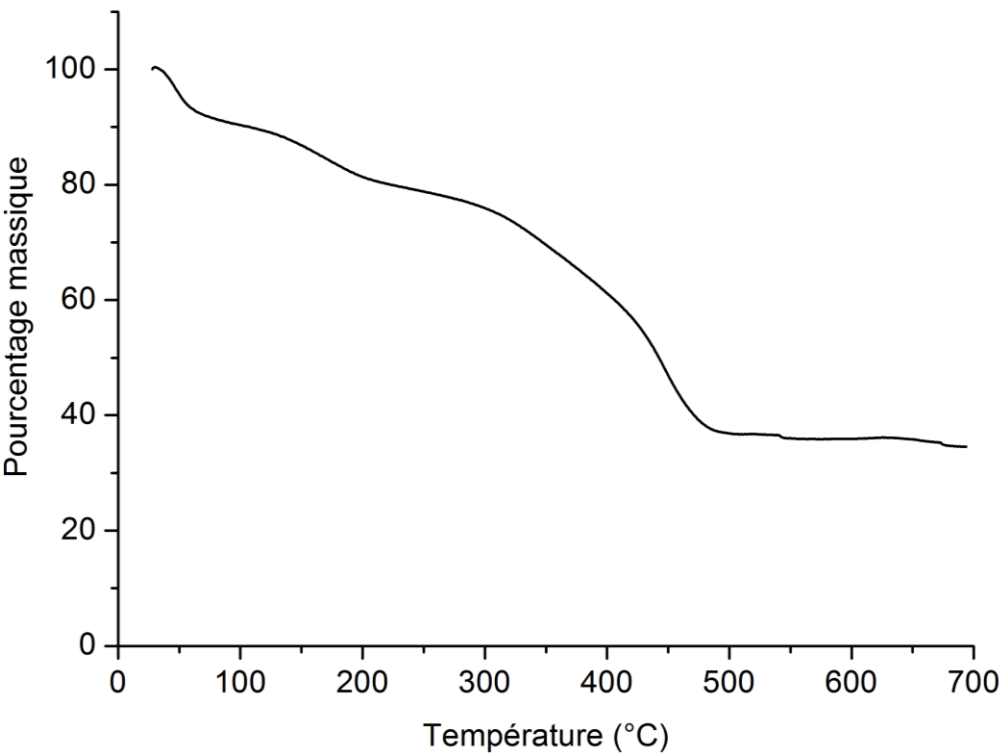


Figure 146 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la phase 2.

Tableau 19 : Comparaison entre les pertes de masse mesurée et théorique de la phase 2, pour une formule Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(PDAC)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>4</sub>(DMF)<sub>3</sub>.

	%m <sub>PDAC</sub>	%m <sub>ZrO2</sub>	%m <sub>EtOH</sub>	%m <sub>DMF</sub>
Expérimentale	44	35	10	11
Théorique	46,1	37,0	9,2	11

- Résolution structurale

Les données collectées au synchrotron ont été utilisées pour initier une résolution de la structure par méthode directe, *via* le logiciel EXPO. L'incertitude quant au groupe d'espace, à la présence ou non de chlore et la stoechiométrie rend cette tâche difficile. Toutefois, dans plusieurs groupes d'espace, il a été possible de placer des atomes sous la forme d'hexamères comme dans le cas de l'UiO-66. La distance entre les zirconiums, comprise entre 3,50 et 3,70 Å est cohérente avec ce qui se rencontre sur cet oxocluster (3,57 Å dans le cas de l'UiO-66). De plus, il a été possible de placer certains oxygènes qui pourraient correspondre à des groupements  $\mu_3$ -O ou  $\mu_3$ -OH. L'oxocluster ne se présenterait cependant pas sous une forme isolée comme c'est le cas dans tous les MOFs comportant cette unité inorganique mais sous la forme d'un dodécamère. Deux hexamères sont alors liés entre eux (Figure 147 – deux hexamères en orange liés entre eux par les liaisons violettes) par des oxygènes (pouvant provenir des carboxylates du ligand). Chaque dodécamère pourrait alors être relié à douze de ses voisins par les ligands carboxylates. En effet, la distance entre les oxoclusters, d'environ 15,6 Å, laisse l'espace suffisant pour placer un ligand PDAc. Par exemple, la distance entre les deux zirconiums dans l'UiO-67 (où le ligand est de même taille) est de 16 Å. Cette hypothèse d'une connectivité de douze est toutefois contredite par la formule déduit de l'ATG qui donne un ratio Zr:PDAc de 6 pour 4. On peut alors envisager une double connectivité pour les ligands équatoriaux (deux ligands reliant deux dodécamères), ce qui aboutirait alors au bon ratio. Cependant, faute de temps, il n'a pas été possible pour le moment de continuer cette résolution.

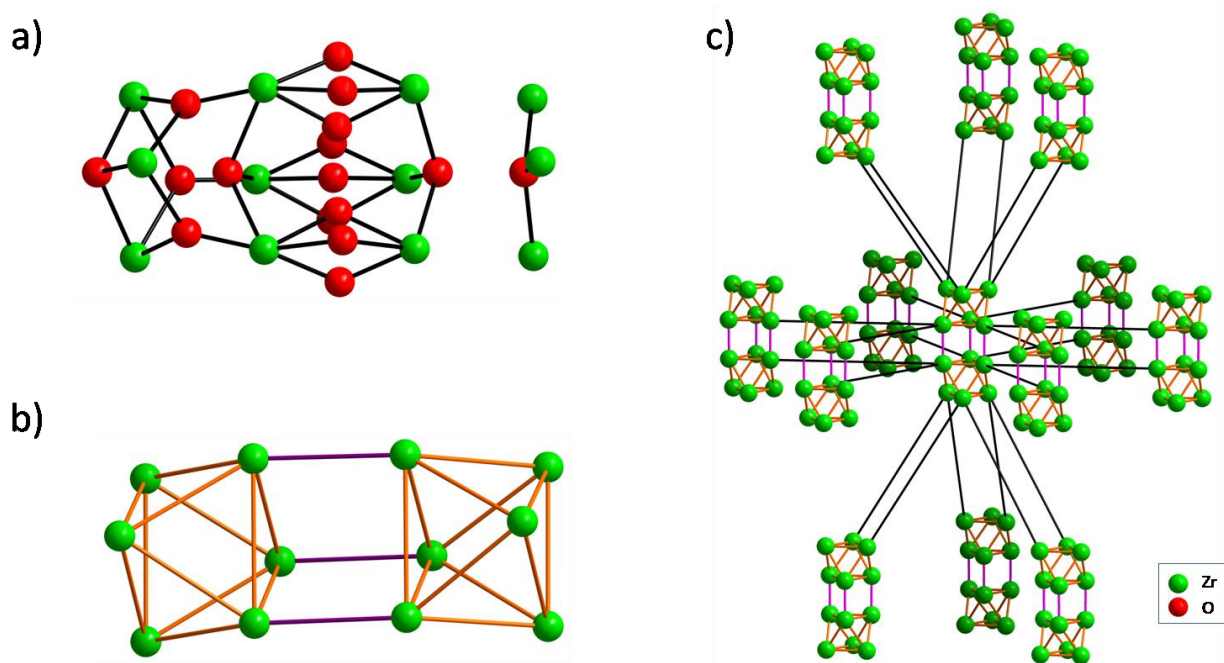


Figure 147 : Eléments de structure d'une solution possible de la phase 2. a) Dodécamère de Zr avec certains oxygènes. b) Double hexamère de zirconium (les arêtes oranges représentent l'hexamère et les arêtes violettes la connexion entre les deux hexamères). c) Connectivité possible entre les oxo-clusters par les ligands dicarboxylates.

## 3-3-3 Dopage

Le dopage de la phase s'est fait par une méthode *one-pot*. Deux ratios initiaux H<sub>2</sub>OTz/PDac ont été testés : 9 pour 1 et 8 pour 2. L'influence de la présence ou de l'absence de HCl sur le taux de dopage et la cristallinité a été évaluée. Enfin, trois températures de synthèse ont été explorées (80°C, 100°C et 120°C). En réaction avec du ZrCl<sub>4</sub> dans du DMF, on obtient alors dans tous les cas des poudres polycristallines blanches ou roses, selon le taux d'incorporation de tétrazine au sein de la structure (voir [Tableau 20](#) et [Tableau 21](#)). Les expériences montrent alors plusieurs tendances. Sans surprise, le ratio PDac/OTz initial influence le taux d'incorporation final : les solides sont plus roses avec un ratio initial variant de 10 % à 20 %. La température de synthèse joue aussi un rôle sur le taux d'incorporation. Les hautes températures (120°C) semblent être encore une fois défavorables à un taux de dopage élevé, ce qui peut être compris à travers la faible résistance thermique de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz qui se dégrade alors partiellement au cours de la réaction. Ceci avait aussi été observé dans le cas du dopage de l'UiO-67. Enfin, la présence de HCl améliore le taux de dopage. Puisqu'il favorise la phase 2 au profit de la phase 1 (voir [Figure 148](#)), la phase 2 semble être propice à un taux de dopage plus important.

*Tableau 20 : Taux de dopage qualitatif observé sur les synthèses one-pot avec un ratio initial de 10 %, en fonction de la présence ou non de HCl et de la température. Plus le rose est foncé, plus il y a de OTz.*

ratio 10%	80°C	100°C	120°C
Sans HCl	Phase 1	Phase 1	Phase 1 + Phase 2
HCl (4eq/Zr)	Phase 1 + Phase 2	Phase 2	Phase 1 + Phase 2

*Tableau 21 : Taux de dopage qualitatif observé sur les synthèses one-pot avec un ratio initial de 20 %, en fonction de la présence ou non de HCl et de la température. Plus le rose est foncé, plus il y a de OTz.*

ratio 20%	80°C	100°C	120°C
Sans HCl	Phase 1 + Phase 2	Phase 1	Phase 2
HCl (4eq)	Phase 1 + Phase 2	Phase 2	Phase 2

L'échantillon qui présente le plus haut taux de dopage apparent (100°C – ratio initial de 20 % – en présence de HCl) a été dissout dans un mélange DMSO:HF afin de quantifier le taux de dopage par RMN <sup>1</sup>H, qui est alors estimé à 9 %. Comme pour les dopages précédents, on ne retrouve pas les 20 %

initialement introduits. La tétrazine est donc là-encore (et dans les conditions favorisant au mieux le dopage) moins réactive que le PDAc vis-à-vis du zirconium.

Du point de vue de la cristallinité, on obtient la phase 1, la phase 2 ou un mélange des deux selon les conditions de synthèse. La présence de HCl favorise comme précédemment la phase 2 au dépend de la phase 1 (voir Figure 148).

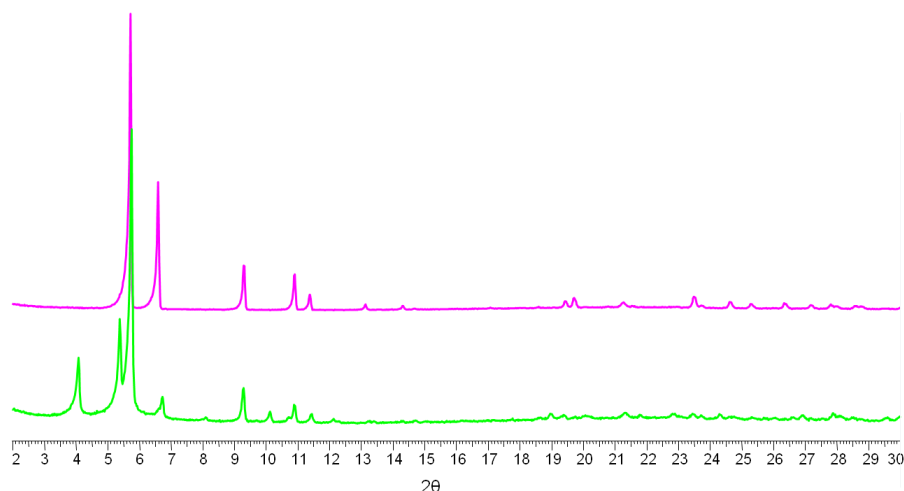


Figure 148 : Diagrammes de diffraction des RX sur poudre des solides issus du dopage one-pot de PDAc/Zr (avec un ratio initial de 20 %), à 100°C sans HCl (en vert) et avec HCl-4eq. (en violet).

Cependant, l'ajout de H<sub>2</sub>OTz permet de supplanter le rôle du HCl. A partir d'un mélange réactionnel sans HCl mais en présence de H<sub>2</sub>OTz, il est possible d'observer la phase 2 (Figure 149).

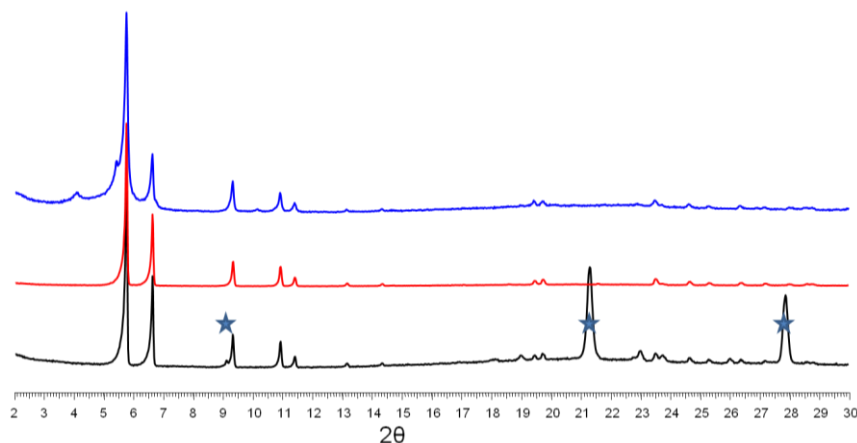


Figure 149 : Diagramme de diffraction des RX sur poudre des solides issus du dopage one-pot de PDAc/Zr (avec un ratio initial de 10 %), sans HCl à 80°C (en noir), 100°C (en rouge) et 120°C (en bleu). Par les étoiles sont indiqués les pics de diffraction du ligand PDAc.

Le spectre infrarouge de la phase 2 dopée (Figure 150) et rincée à l'acétone, montre des bandes comparables à celle de la phase 2 pure, et d'autres correspondants à la tétrazine (une bande d'absorption à 1048 cm<sup>-1</sup> notamment). La bande à 1700 cm<sup>-1</sup> peut provenir d'un acide libre piégé dans la

structure mais il est plus vraisemblable que cela soit lié à l'acétone (car d'autres bandes de vibrations dans la région 600-1200 cm<sup>-1</sup> sont aussi observables).

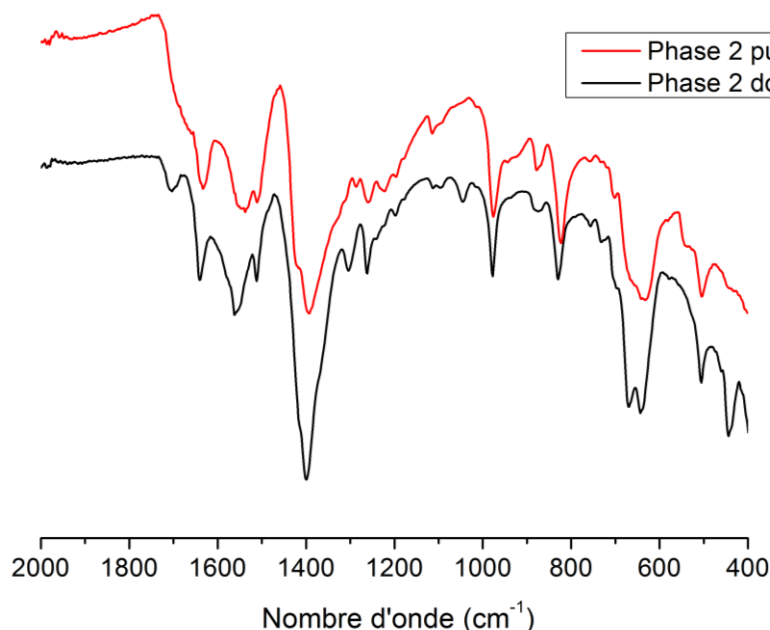


Figure 150 : Spectres infrarouge de la phase 2 lavée à l'acétone non-dopée (en rouge) et dopée à 9 % (en noir).

### 3-4- Dopage d'un MOF à base d'aluminium

L'absence de réactivité de la tétrazine vis-à-vis de l'aluminium a justifié le dopage d'un MOF construit sur un autre ligand. Là-encore, notre choix s'est porté sur le PDAC. A ce jour, aucun MOF basé sur ce ligand et l'aluminium n'a été reporté et le travail a commencé par la synthèse d'un nouveau MOF avec ses caractérisations, avant de le doper.

#### 3-4-1- Avant dopage : Synthèse d'un MOF à base de PDAC et d'Al

Le système réactionnel qui a été étudié s'appuie sur les travaux précédents qui ont conduit à la synthèse de MOFs basés sur l'aluminium et des dicarboxylates (1,4-benzène-dicarboxylate<sup>238,239</sup>, 4,4'-biphényle dicarboxylate<sup>240,241</sup>). Il repose sur l'utilisation de précurseurs métalliques comme le nitrate ou le chlorure d'aluminium, des solvants comme le DMF et l'eau, et se place à des conditions de

<sup>238</sup> T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.

<sup>239</sup> Q. Yang, S. Vaesen, M. Vishnuvarthan, F. Ragon, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, G. De Weireld, G. Maurin, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10210.

<sup>240</sup> T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8*, 765–772.

<sup>241</sup> I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98.

température modérées (en vue de doper le solide obtenu par la tétrazine, faiblement résistante aux hautes températures).

Lorsqu'on laisse évoluer un mélange réactionnel composé de PDAC et de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dans le DMF au four à 100°C, on obtient une poudre blanche polycristalline, dont la diffraction des RX sur poudre montre quelques pics de diffraction (voir Figure 151 – diffractogramme rouge) Nous l'appellerons par la suite MIL-53(PDAC)\_humide. Lorsque ce solide est laissé sécher à l'air libre, le diagramme de diffraction évolue très rapidement vers une autre forme, que nous appellerons MIL-53(PDAC)\_sec par la suite (voir Figure 151 – diffractogramme bleu).

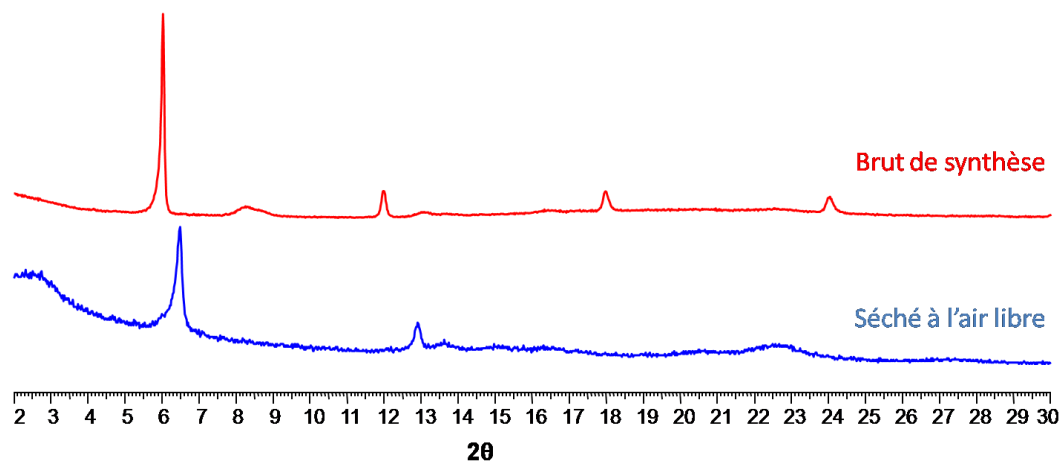


Figure 151 : Diagrammes de diffraction poudre du produit issu de la réaction de PDAC avec Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Synthèse dans le DMF brut de synthèse et humide (en rouge) et séché à l'air libre (en bleu).

Afin d'améliorer la cristallinité des solides obtenus, différents paramètres expérimentaux ont été explorés. Ils sont résumés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Récapitulatif des paramètres explorés dans la synthèse de MOFs à base du ligand PDAC et d'aluminium.

Précurseurs métalliques	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>
Solvant	DMF, DMF : eau (1:1 et 1:3), eau
Température	80°C, 100°C; 130°C
Concentration	0,1M – 0,2M
Ratio métal/ligand	0,5 -1 - 2
Additifs	KOH acide acétique, acide benzoïque

Aucun de ces paramètres ne s'est révélé être particulièrement influent. Seule la nature du solvant, DMF ou eau, a une influence sur le solide obtenu. Lorsque la réaction est effectuée dans l'eau, on obtient encore une fois une poudre blanche polycristalline, mais avec un diffractogramme différent des deux précédents.

En maintenant en permanence le solide en suspension, il est possible d'échanger le solvant de la suspension en conservant la même forme 'humide'. Ainsi, lors de l'échange à l'éthanol, le diffractogramme poudre reste inchangé (Figure 152). On peut noter la présence d'un pic correspondant à la forme 'sèche' mais cela est sans doute dû à une évaporation partielle du solvant entre le dépôt du solide humide sur le porte-échantillon et la mesure effective.

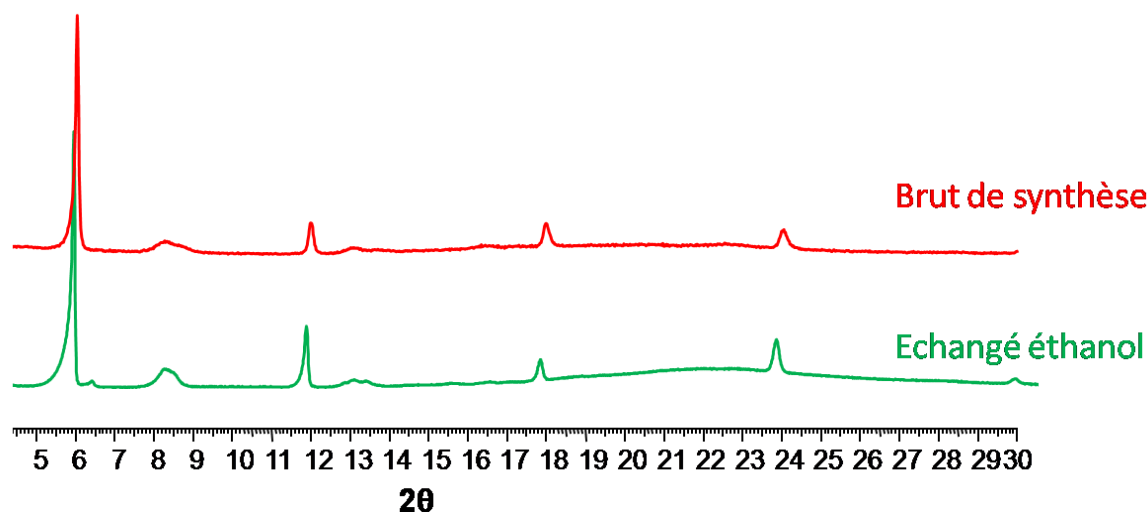


Figure 152 : Diagrammes de diffraction des RX sur poudre du solide DMF brut de synthèse (en rouge) et échangé à l'éthanol (en vert).

Par contre, une fois que le solide a atteint sa forme 'sèche', il n'est pas possible de retrouver la forme 'humide' initiale, ni une quelconque autre forme, en le replongeant dans l'éthanol ou dans l'eau, il garde alors sa forme 'sèche' (Figure 153). Ceci est sans doute lié aux fortes interactions  $\pi$  existantes au sein de la forme sèche.

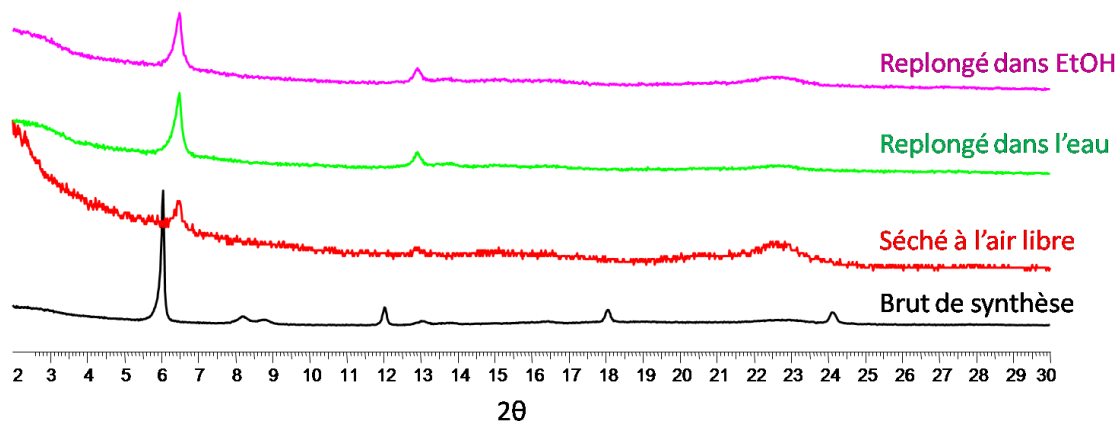


Figure 153 : Diagrammes de diffraction poudre du solide brut de synthèse (en noir), séché à l'air libre (en rouge) puis replongé dans l'eau (en vert) ou dans l'éthanol (en violet).

La Figure 154 résume ainsi en une 'feuille de route' les différentes formes accessibles pour ce solide.

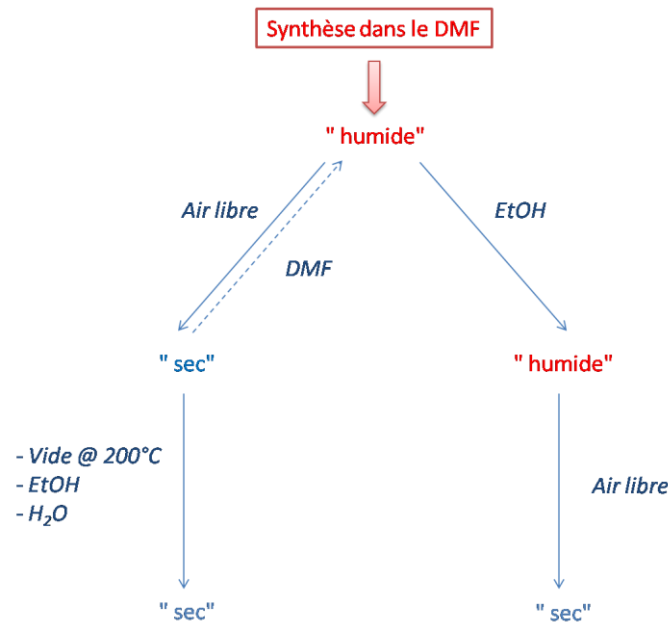


Figure 154 : Schéma de principe de l'échange de solvant et des différentes formes structurales accessibles.

Il n'a pour le moment pas été possible d'isoler un monocristal d'un des solides afin de résoudre la structure. De même la qualité des diffractogrammes poudre ne permet pas d'envisager une résolution de la structure. Toutefois, le diagramme de diffraction a des similitudes avec celui d'une phase publiée par Senkovska *et al.*, qui est *a priori* un solide isoréticulaire du MIL-53 avec le ligand biphényldicaboxylate (BPDC), nommé DUT-5<sup>241</sup> (Figure 155). Les données de diffraction poudre n'étaient pas non plus d'assez bonne qualité pour entreprendre une résolution directe. En partant de la structure résolue du MIL-53 (construit sur le ligand téréphtalate), ils ont étendu les paramètres de maille pour s'accorder avec la taille du ligand et ont ensuite affiné le modèle structural par simulation Monte-Carlo.

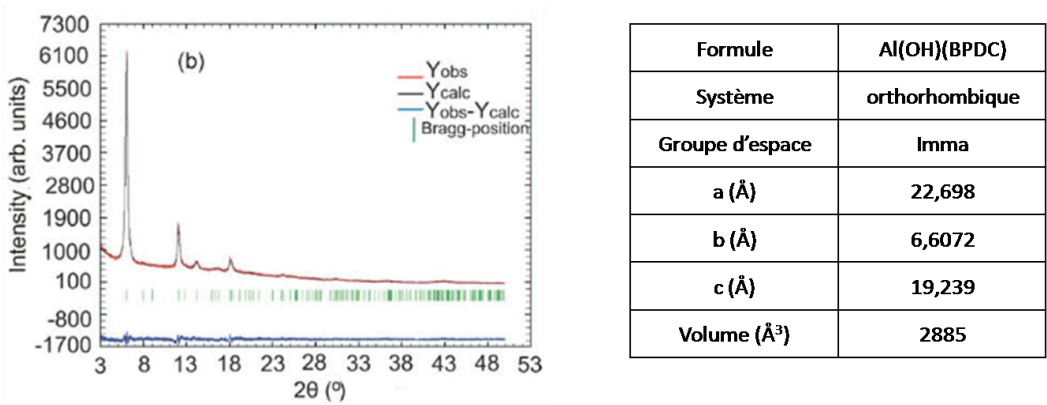


Figure 155 : A gauche : Diffractogramme du DUT-5 obtenu par Senkovska *et al.*<sup>241</sup> avec l'affinement Rietveld sur la structure modélisée. A droite : données cristallographiques associées.



La structure serait un analogue du MIL-53 publié précédemment.<sup>241</sup> Elle est composée de chaînes infinies d'octaèdres AlO<sub>6</sub> liés par les sommets. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par des ligands biphenyl-dicarboxylates (Figure 156). Contrairement au MIL-53, la structure n'est pas flexible et présente une porosité permanente, avec une surface BET déterminée par adsorption d'azote à 77K de 1600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

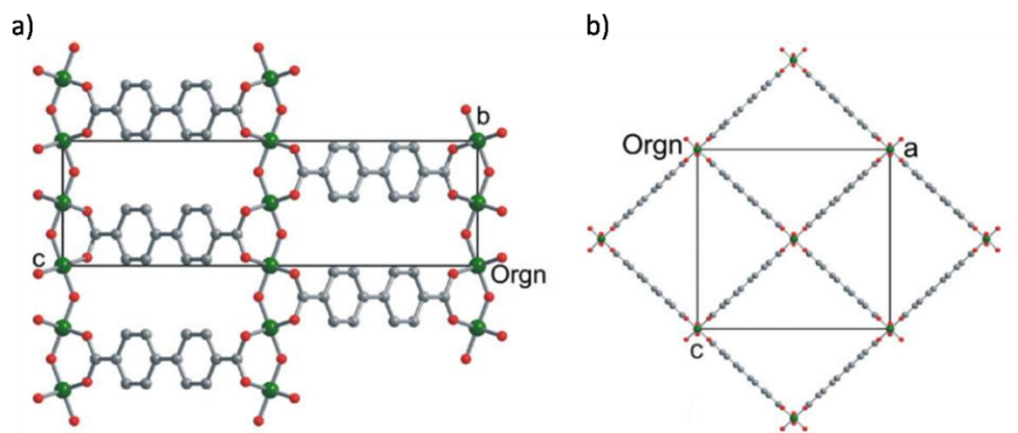


Figure 156 : Structure du DUT-5 a) selon a b) selon b. Extrait de Senkovska et al<sup>241</sup>

En partant de ce groupe d'espace Imma et en adaptant les paramètres de maille, il est possible de la même manière d'indexer les pics de diffraction de notre composé (Figure 157). Vu la qualité des données, il est cependant difficile de mieux affiner ces paramètres et d'aller plus loin dans la résolution structurale.

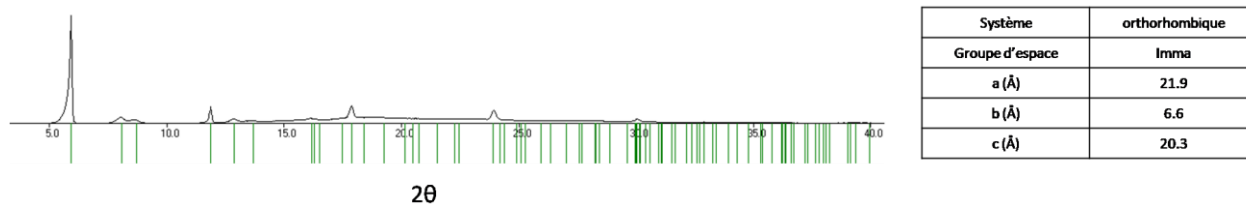


Figure 157 : Indexation du diffractogramme du MIL-53(PDac)\_humide avec les paramètres du tableau de gauche.

En restant dans le même groupe d'espace, la phase sèche pourrait alors s'indexer selon  $a = 18,4$  Å,  $b = 6,6$  Å et  $c = 20,7$  Å.

L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse liée au départ du solvant (DMF, éthanol ou eau selon le solide) suivi d'une seconde liée à la combustion du ligand PDAc pour donner une masse résiduelle associée à de l'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (voir Figure 158). L'analyse appuie l'hypothèse d'une stœchiométrie de un aluminium pour un ligand PDAc et pourrait correspondre à une formule du type Al(OH)PDAc, *i.e.* similaire à celle du MIL-53.

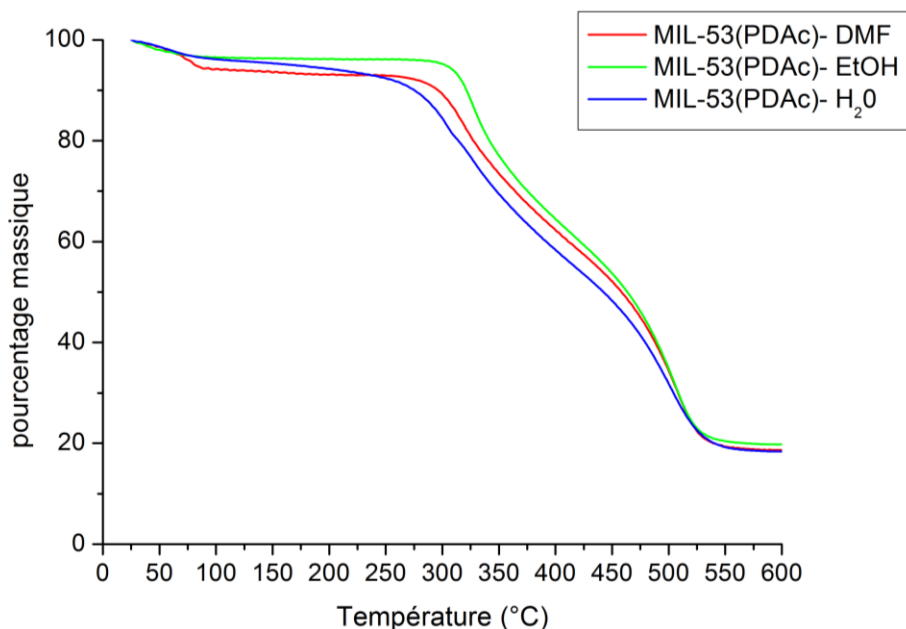


Figure 158 : Analyse thermogravimétrique des solides MIL-53(PDac) brut de synthèse (en rouge), échangé à l'éthanol (en vert) et issu de la synthèse à l'eau (en rouge)

### 3-4-2- Vers la résolution de la structure : changement de cation métallique

Le solide reste, malgré les différents paramètres explorés, assez mal cristallisé et il semble difficile de résoudre sa structure à partir des données de diffraction poudre. La synthèse exploratoire s'est donc tournée vers d'autres métaux trivalents: le gallium, l'indium et le vanadium. En effet, le changement de cation influe sur la cristallinité et il est donc pertinent de les tester. Par exemple, le MIL-68 a pu être synthétisé à partir d'Al, de Ga et d'In. Toutefois, le MIL-68(Al) n'a pu être synthétisé que sous une forme polycristalline<sup>242,243</sup> tandis que les MIL-68(In) et MIL-68(Ga) ont pu être obtenus sous la forme de monocristaux suffisamment gros pour permettre une résolution structurale<sup>244</sup>.

Ainsi, lorsque les conditions de synthèse ont été reproduites en remplaçant le sel d'aluminium par un sel d'indium In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, le résultat de la synthèse est un solide blanc polycristallin dont la diffraction des RX sur poudre révèle qu'il s'agit d'un solide isoréticulaire du solide MIL-53(PDac/Al) obtenu précédemment (Figure 159). Néanmoins, la cristallinité du composé sous sa forme brute de synthèse est bien meilleure.

<sup>242</sup> BASF, **2008**, WO2008129051.

<sup>243</sup> Q. Yang, S. Vaesen, M. Vishnuvarthan, F. Ragon, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, G. De Weireld, G. Maurin, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10210.

<sup>244</sup> C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11892–11901.

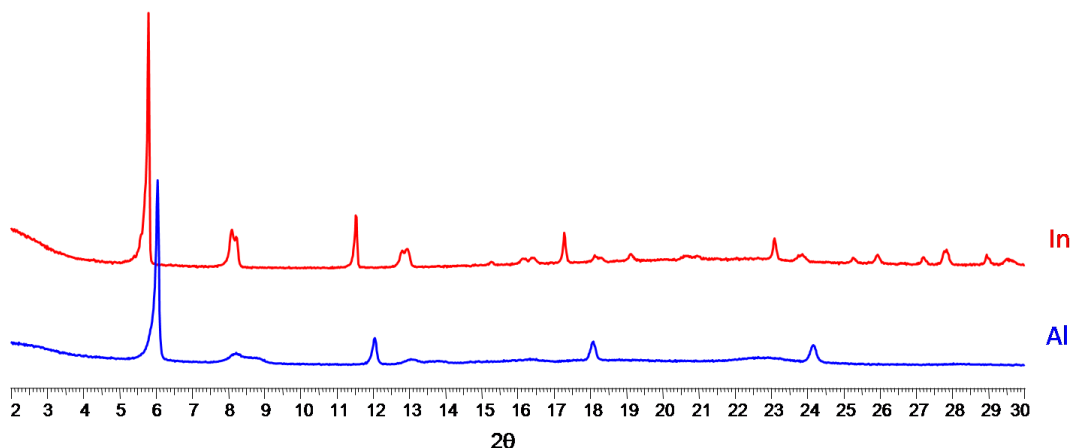


Figure 159 Diagrammes de diffraction poudre des solides bruts de synthèse issus de la réaction de PDAC avec  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (en bleu) et  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  (en rouge)1111.

Le solide obtenu a les mêmes propriétés de flexibilité que son analogue à l'aluminium. Lorsque le solide est laissé sécher à l'air libre, les pics de diffraction se décalent de façon irréversible vers les hauts angles (voir Figure 160).

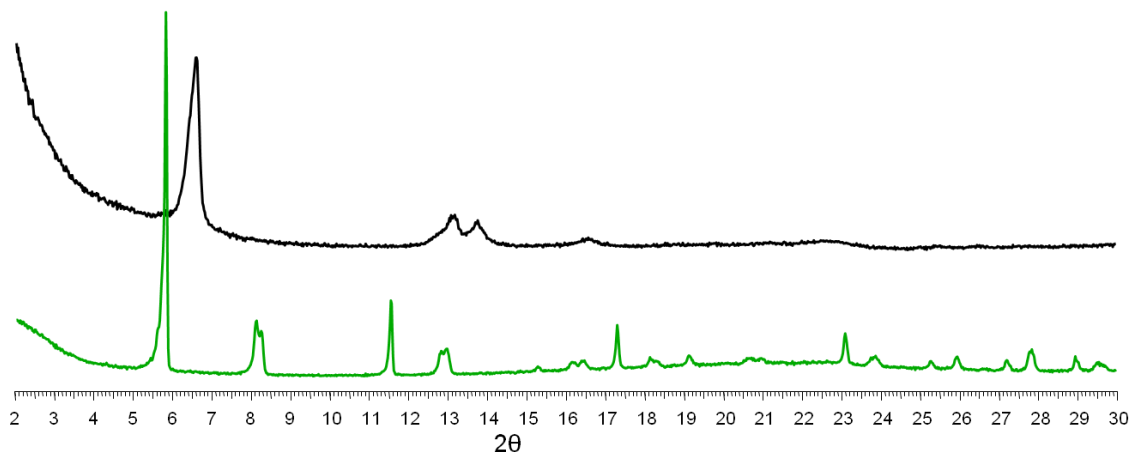


Figure 160: Diagrammes de diffraction poudre du solide brut de synthèse issu de la réaction de PDAC avec  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  (en vert) et après séchage à l'air libre (en noir).

Une synthèse a permis d'obtenir des monocristaux d'une dizaine de microns et une collecte à basse température sur un diffractomètre monocristal a pu être effectuée. Malheureusement, sans doute à cause d'un désordre structurel lié à l'évaporation partielle du solvant, la structure n'a pu encore être résolue.

De même, un diagramme de diffraction des RX sur poudre de bonne qualité sur un capillaire de la suspension du brut de synthèse dans le DMF a pu être collecté au synchrotron Soleil. La maille obtenue confirme celle du composé à l'aluminium et est compatible avec une structure de type MIL-53. Si les pics de diffraction sont bien définis, la présence de certains pics liés à l'évaporation partielle du solvant (Figure 161) est venue perturber tant l'indexation que l'amorce d'une résolution structurale.

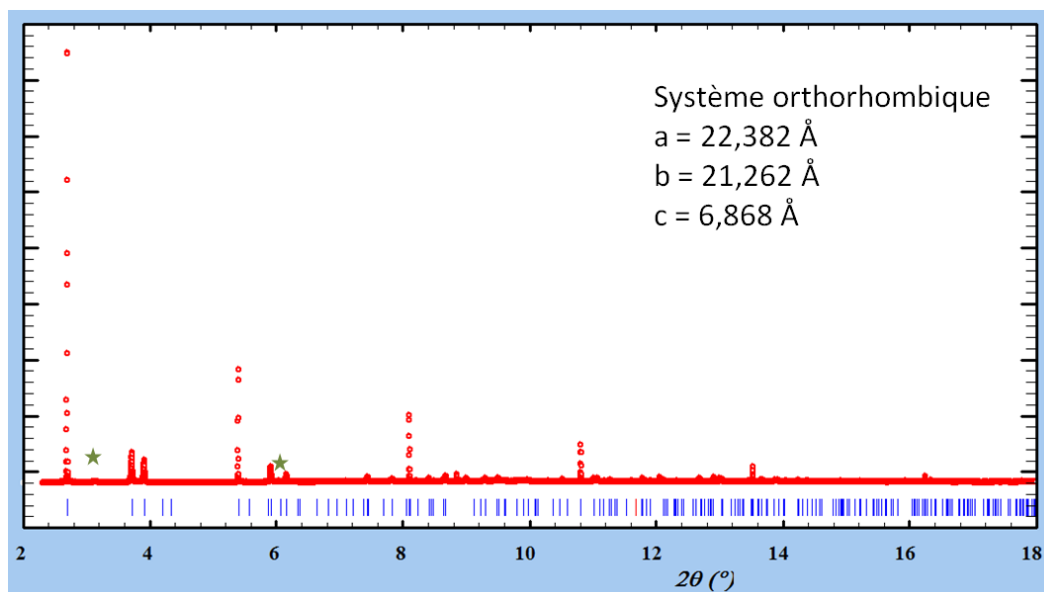


Figure 161 : Indexation du diffractogramme du MIL-53(PDac/In)<sub>humide</sub> collecté au synchrotron Soleil. Par des étoiles vertes sont indiqués les pics de diffraction qui ne s'indexent pas et qui appartiennent à la forme sèche.

A ce stade, seule la modélisation moléculaire permettrait d'accéder rapidement à un modèle structural.

### 3-4-3 - Dopage du MIL-53(PDac)

Le dopage de la phase s'est fait par une méthode *one-pot* en partant d'un mélange H<sub>2</sub>OTz/PDac initial. Deux ratios initiaux ont été testés : 9 pour 1 et 8 pour 2. En réaction avec du Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dans du DMF à 100°C, on obtient alors des poudres roses homogènes dont le diffractogramme poudre est identique à celui du MIL-53(PDac) sans dopage (Figure 162).

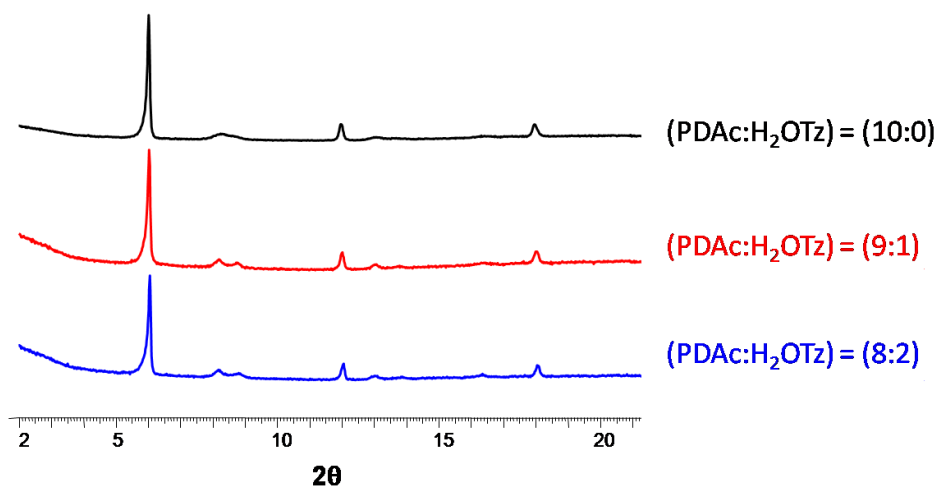


Figure 162 : Diffractogrammes poudre des solides obtenus par réaction entre Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et un mélange (PDac:OTz) avec un rapport (10:0), (9:1) et (8:2).

Les solvants sont échangés à l'éthanol puis une partie de la suspension est extraite puis filtrée. On a alors les deux formes distinctes dopées : le MIL-53(PDac)\_humide et le MIL-53(PDac)\_sec.

Le taux de dopage est déterminé en dissolvant les solides dans un mélange DMSO:HF puis en intégrant les pics correspondant aux protons aromatiques du PDAc et aux protons CH<sub>2</sub> du OTz par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. On obtient alors un taux de dopage final de 1,5 % pour un mélange initial de 9:1 et un taux de dopage de 3 % pour le mélange initial 8:2. Si on retrouve un facteur 2 entre les deux taux de dopage, il apparaît que la tétrazine est encore une fois beaucoup moins réactive que le ligand. Cela est cohérent avec l'absence de solide obtenu lorsque la tétrazine OTz était introduite seule en réaction avec du sel d'aluminium.

La spectroscopie infrarouge (Figure 163) montre toutes les bandes de vibrations caractéristiques du MIL-53(PDac), mais aucune nouvelle bande associée à la tétrazine. Le faible taux de dopage peut expliquer cette absence.

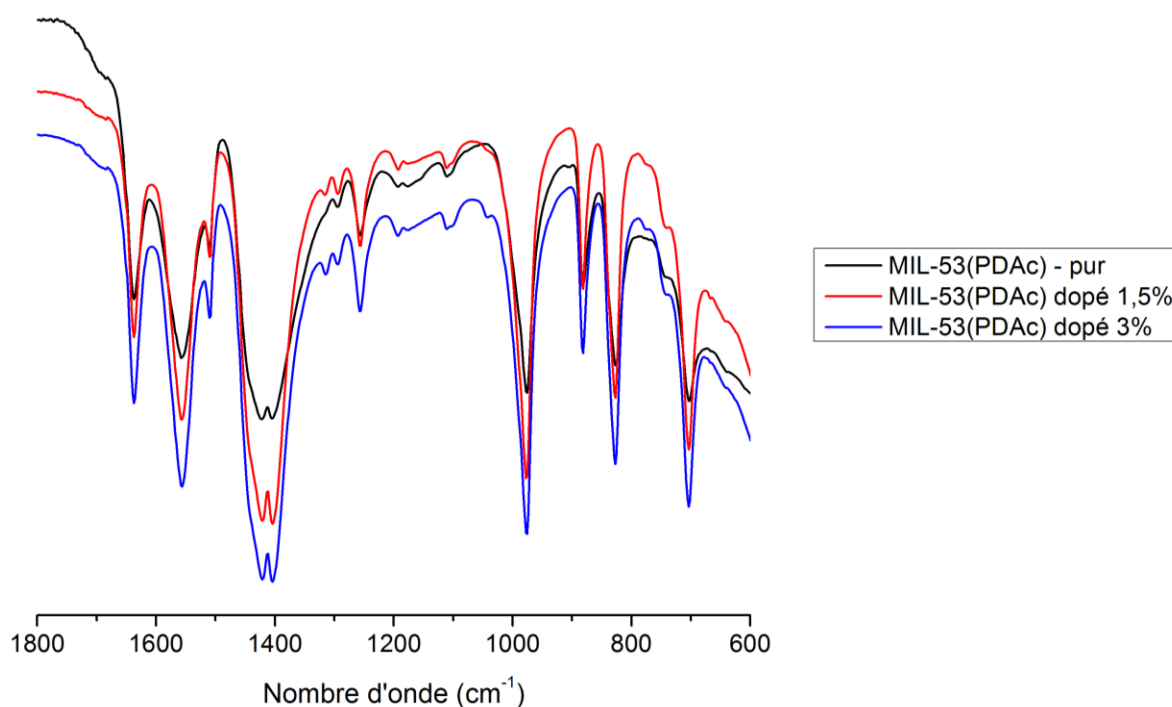


Figure 163: Spectres infrarouge du MIL-53(PDac) pur (en noir), et dopé (en rouge et bleu).

### 3-5- Bilan

Au cours de ce travail, quatre MOFs incorporant une tétrazine ont pu être synthétisés, à partir de métaux différents (Zr ou Al) et présentant des structures différentes (certaines structures sont encore à résoudre). Le taux de dopage qui a pu être obtenu diffère selon les structures et a pu atteindre 15 % pour certains MOFs (UiO-67 et MIL-140C). La stabilité des MOFs et leur flexibilité sont aussi différentes. Le MIL-140C est stable à l'air libre et peut être redispersé dans n'importe quel solvant (DMF, éthanol, eau). L'UiO-67, sous condition d'une bonne procédure d'activation, est stable à l'air libre, mais doit préférentiellement être redispersé dans du DMF (ou un mélange DMF:eau) pour maintenir une structure stable. La phase 2 voit sa structure cristallographique être modifiée de façon irréversible lorsque le solide est séché et il doit obligatoirement être maintenu en suspension dans le DMF (ou dans un mélange eau:DMF). Enfin le MIL-53(PDac) possède aussi deux formes cristallographiques, humide et sèche. Lorsque le MOF est laissé en suspension dans un solvant (DMF ou éthanol), il garde sa forme humide. Lorsque le solide est séché, cette "fermeture" est maintenue lorsque le solide est redispersé dans l'éthanol ou l'eau ou partiellement réouverte dans le DMF. L'ensemble des caractéristiques de ces MOFs est présenté dans le tableau suivant.

*Tableau 23: Caractéristiques des MOFs dopés qui seront étudiés dans la partie "spectroscopie".*

MOFs	Type de structure	Taux de dopage	Stabilité
UiO-67 (Zr+BPDC)	- hexamères Zr <sub>6</sub> liés par les ligands - porosité 3D	1% - 5% - 9% - 15%	- stable en dehors du solvant de synthèse - stable dans le DMF et dans un mélange eau:DMF
MIL-140C (Zr+BPDC)	- chaîne inorganique liées par les ligands - porosité 1D	5% - 15%	- Stable en dehors du milieu de synthèse - Stable dans tous les solvants
Phase 2 (Zr+PDac)	- structure inconnue	9%	- Instable en dehors du solvant - Stable dans DMF ou mélange eau:DMF
MIL-53(PDac) (Al+PDac)	- structure inconnue mais forte similitude avec le MIL-53 - chaînes inorganiques liées par le ligand - canaux 1D - existence de 2 formes cristallographiques, humide et sèche	1% - 3%	- instable en dehors du milieu de synthèse (passage de forme humide à forme sèche de manière irréversible) - chaque forme et stable dans le DMF, l'éthanol ou l'eau

Dans les études spectroscopiques qui ont suivies, les solides qui pouvaient l'être, MIL-140C et MIL-53(PDac), ont été dispersés dans l'éthanol (ou dans l'eau pour des expériences spécifiques). Les deux autres – UiO-67 et la Phase 2 – ont été étudiés dans le DMF. Le MIL-140C a aussi été étudié dans le DMF pour que les résultats puissent être comparés à ceux de l'UiO-67.

## 4- Propriétés spectroscopiques des MOFs dopés

### 4-1- UiO-67

#### 4-1-1- Fluorescence de l'UiO-67 seul

Le ligand BPDC absorbe très fortement dans l'UV avec une bande d'absorption à 280 nm, caractérisée par un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon = 25100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  (largement supérieur à celui de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz).

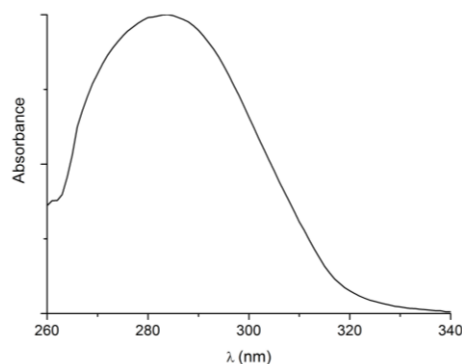


Figure 164 : Spectre d'absorption UV-visible du ligand BODC dans le DMF.

Le ligand seul en solution présente une fluorescence nulle, mais à l'état solide après excitation à 280 nm, on peut enregistrer une fluorescence dans le proche UV. Ceci peut par exemple être observé lorsque le ligand BPDC est solubilisé dans un bon solvant (le DMF par exemple) puis dans un mauvais (par ajout progressif d'eau dans une solution de BPDC dans le DMF pour aboutir à un ratio (DMF:eau) = (7:3)). Si dans le premier cas, il n'y a pas de fluorescence détectée, dans le deuxième cas, on peut enregistrer un spectre d'émission large avec un maximum à 390 nm (voir Figure 165). Il s'agit alors d'une émission induite par l'agrégation des molécules. En solution, le BPDC peut potentiellement se désexciter par la libre rotation des phényles autour de la liaison centrale. La fluorescence est alors totalement annihilée. A l'inverse, dans un mauvais solvant, l'agrégation induit une réduction des degrés de liberté : la fluorescence devient alors une voie de désexcitation possible.

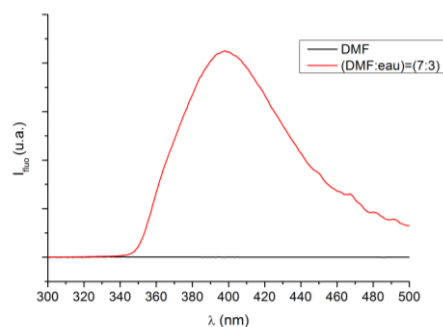


Figure 165 : Spectre d'émission de fluorescence du ligand BPDC dans le DMF (en noir) et dans un mélange (DMF:eau) = (7:3) (en rouge).  $[\text{BPDC}] = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ .

Le solide UiO-67 présente lui-aussi une fluorescence liée à la présence du ligand BPDC. Le spectre à trois dimensions qui présente l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Figure 166) permet de voir la présence de deux populations de fluorophores. L'une émet une fluorescence assez faible vers 365 nm et peut être obtenue en excitant le solide à 270 nm. La fluorescence la plus intense est visible lorsque le solide est excité à 320 nm ; il y a alors émission de fluorescence avec un maximum à 390 nm (comme précédemment pour le BPDC agrégé).

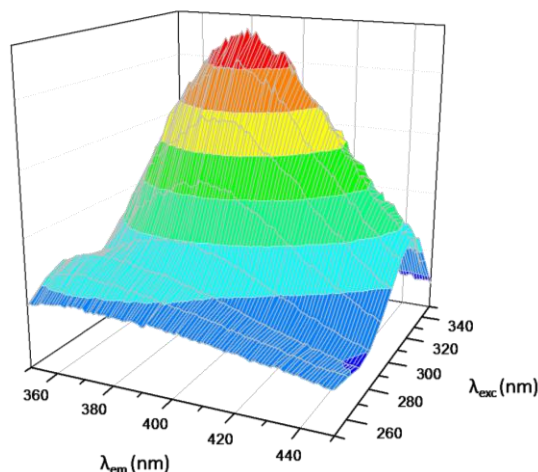


Figure 166 : Spectre à trois dimensions de la fluorescence de l'UiO-67 seul.

#### 4-1-2- Fluorescence des UiO-67 dopés

Pour étudier les propriétés spectroscopiques des UiO-67 dopés, des suspensions ont été préparées dans le DMF à une concentration massique  $C_M = 0,22 \text{ g.L}^{-1}$ . Les suspensions ont été traitées par une sonde à ultrason afin de garantir une suspension stable et homogène. Les suspensions sont toutefois maintenues sous agitation.

- Excitation commune des deux fluorophores

Les UiO-67 dopés ont ainsi deux espèces fluorescentes qui peuvent être excitées par un seul rayonnement. En effet, les spectres d'absorption UV-visibles superposés du ligand BPDC et de H<sub>2</sub>OTz (voir Figure 167a) montrent une gamme d'absorption commune pour les deux espèces, entre 270 et 340 nm. Lorsque la suspension est excitée avec une longueur d'onde dans cette gamme, on peut voir alors la luminescence des deux espèces, avec une émission à 390 nm (BPDC) et une autre correspondant à la tétrazine à 570 nm. En modifiant la longueur d'onde d'excitation, il est alors possible de modifier la couleur émise par le solide, en modulant l'apport relatif de chaque espèce (voir Figure 167b).



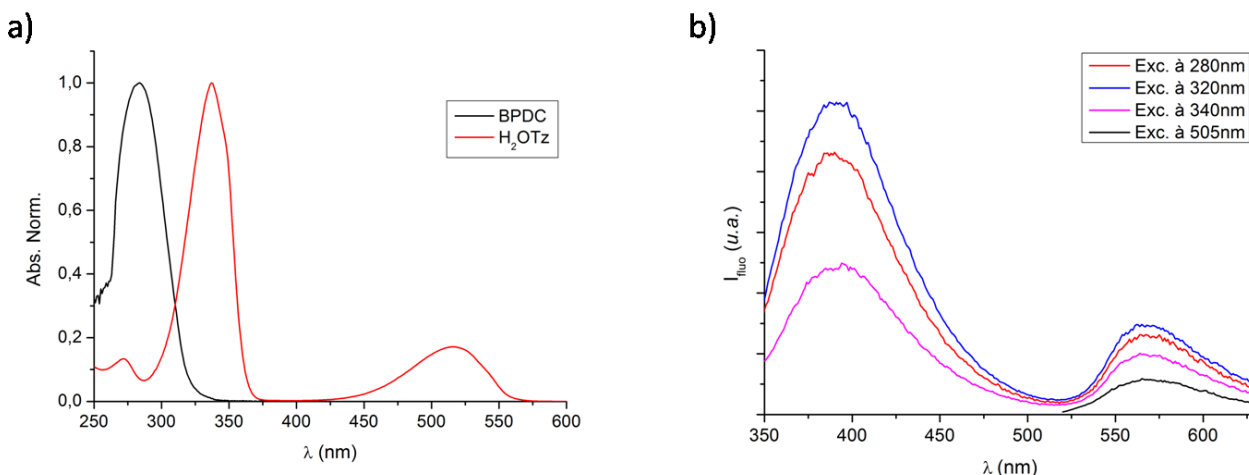


Figure 167 : a) Spectres d'absorption UV-visible du ligand BPDC (en noir) et H<sub>2</sub>OTz (en rouge). b) Spectres d'émission de fluorescence de l'UiO-67 dopé à 15 % pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

En excitant à la transition  $n-\pi^*$  vers 520 nm, il est aussi possible de n'obtenir que la fluorescence liée à la tétrazine OTz (Figure 167b, courbe noire). Toutefois, l'étude spectroscopique des suspensions avec un déplacement de Stokes faible (ici 40 nm entre le maximum d'absorption et le maximum d'émission) est rendue difficile par la diffusion de la lumière qui perturbe le signal en induisant une ligne de base assez élevée. Il est alors nécessaire d'augmenter l'écart entre l'excitation et le maximum d'émission, en n'excitant pas au maximum d'absorption à 520 nm mais à 505 nm, et en filtrant le signal émis par un filtre optique passe-haut avec un *cut-off* de 528 nm (Figure 168).

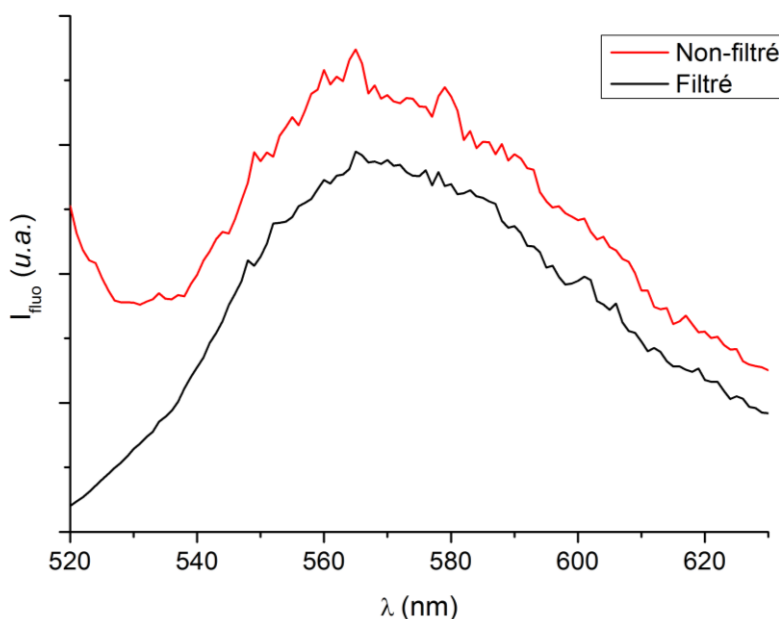


Figure 168 : Spectres d'émission de fluorescence de l'UiO-67 dopé après excitation à 505 nm. Signal non-filtré (en rouge) et filtré avec un filtre optique passe haut de *cut-off* de 528 nm (en noir).

Une expérience de spectroscopie de fluorescence en excitation liée à l'émission à 565 nm (mesure de l'intensité de fluorescence à cette longueur d'onde en fonction de la longueur d'onde d'excitation) a été réalisée sur la suspension de l'UiO-67 dopé. Le spectre obtenu (Figure 169) est différent du spectre d'absorption UV-visible de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz. Si la bande correspondant à la transition  $n-\pi^*$  (centrée sur 520 nm) est identique, celle correspondant la transition  $\pi-\pi^*$  est décalée vers le rouge d'environ 10 nm. Cela peut être un effet de la complexation qui affecte le niveau d'énergie de cette transition. On sait en effet que l'effet de la substitution est plus notable sur la transition  $\pi-\pi^*$  que sur la transition  $n-\pi^*$ .

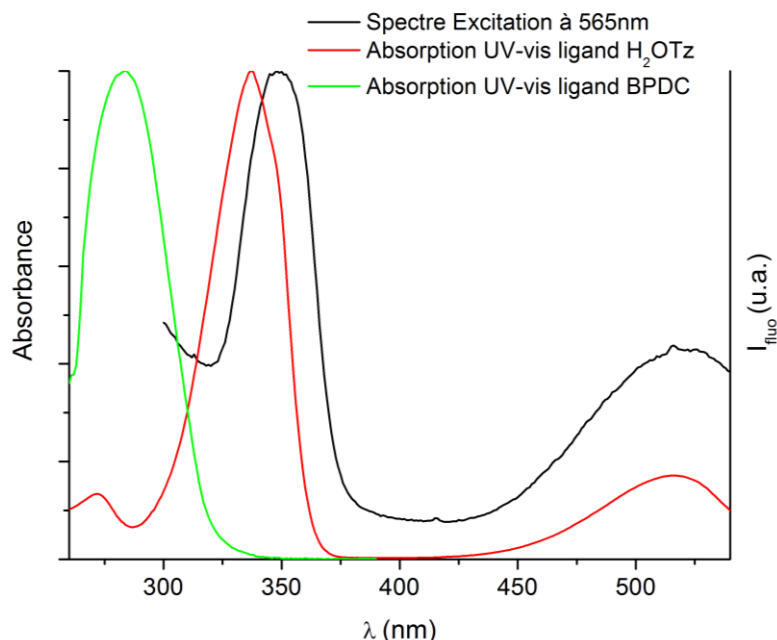


Figure 169: Spectre d'excitation lié à la fluorescence à 565nm de l'UiO-67 dopé (en noir). Spectres d'absorption UV-visible du ligand H<sub>2</sub>OTz (en rouge) et du ligand BPDC (en vert).

- Fluorescence en fonction du taux de dopage

La fluorescence des différents UiO-67 en fonction de leur taux de dopage a été étudiée (voir Figure 170a). Lorsque le taux de dopage augmente, la fluorescence de la tétrazine augmente, exception faite entre les taux de 9 % et 15 %. De même, la contribution de la fluorescence liée au BPDC diminue, exception faite entre un taux de dopage de 1 % et un taux de dopage de 5,4 %. Finalement, en calculant le ratio entre l'intensité d'émission à 570 nm et celle à 390 nm, on a cette fois une quantité qui croît avec le taux de dopage (voir Figure 170b). Au vu de l'absorbance du ligand BPDC, il est évident que nous n'étudions pas la fluorescence de la totalité de la particule et que le cœur des particules n'est pas sondé<sup>245</sup>. Selon la taille des particules, même à concentration massique identique, certaines suspensions peuvent être plus émissives que d'autres (là où les particules sont les plus petites). Ceci peut expliquer pourquoi l'intensité de fluorescence de la tétrazine ne croît pas comme attendu avec le taux de dopage.

<sup>245</sup> Pour rappel, la taille des particules pour les UiO-67 dopés à 5% et 15% est d'environ 300 nm

Un effort dans la caractérisation des suspensions après la préparation pour les études spectroscopique doit être entrepris.

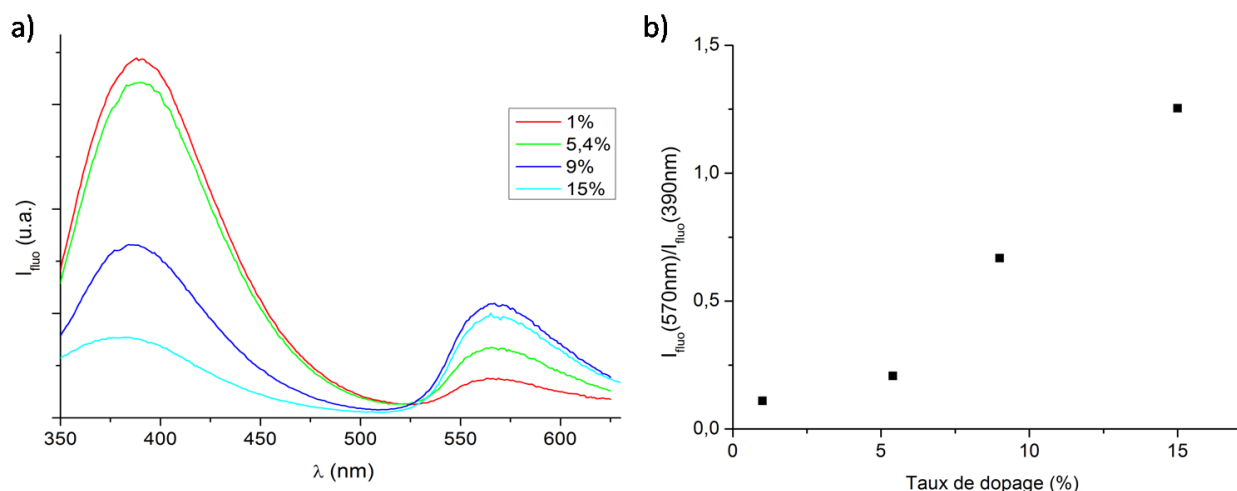


Figure 170 : a) Spectres d'émission de fluorescence des UiO-67 dopés avec différents taux de dopage. b) Ratio entre l'intensité de fluorescence à 570 nm et celle à 390 nm. Excitation à 320 nm.

- Fluorescence résolue en temps

Le déclin de fluorescence de la tétrazine au sein des UiO-67 a pu être résolu en fonction du temps grâce au montage basé sur le laser pulsé titane-saphir. Le temps de vie de la tétrazine au sein de la structure est plus faible que pour la tétrazine seule en solution, mais la fluorescence garde un temps de vie relativement long (voir Figure 171). Le taux de dopage influence peu le temps de vie et les courbes de déclin restent comparables (les légères variations ne suivent en tout pas une tendance dépendant du taux de dopage).

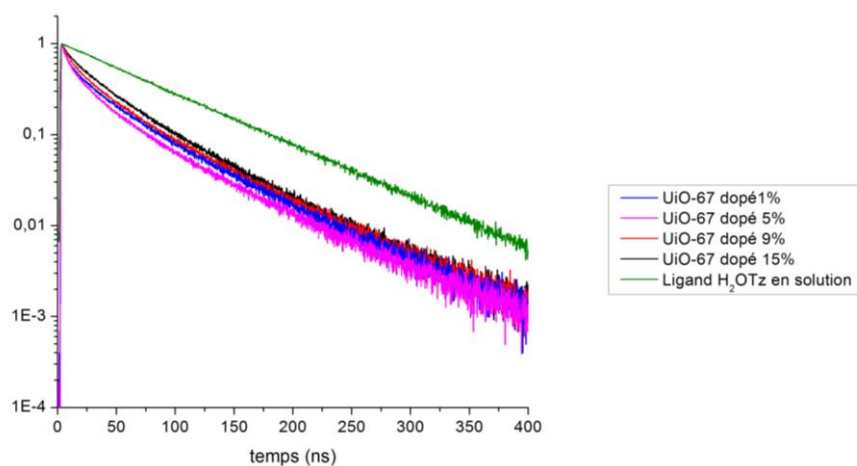


Figure 171 : Déclins de fluorescence résolus en temps pour les UiO-67 dopés OTz comparés au déclin de H<sub>2</sub>OTz en solution. Excitation à 320 nm.

Tous les déclin peuvent se modéliser par la somme de trois exponentielles selon l'équation:

$$I(t) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right)$$

Comme dans le chapitre précédent, ces exponentielles n'ont vraisemblablement pas de réalité physique (il n'y a pas uniquement trois populations de fluorophores mais plutôt un continuum), mais permettent au moins de dégager un temps de vie moyen. Le [Tableau 24](#) résume les paramètres ajustés pour chaque UiO-67 et montre alors qu'il n'y a pas de différence notable de temps de vie moyen, autour de 50 ns. La tétrazine seule en solution avait elle un temps de vie de 70 ns.

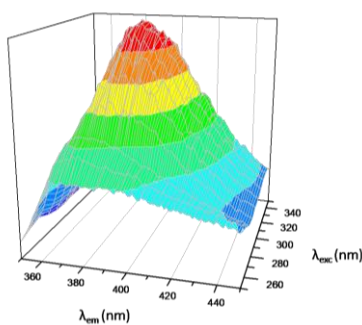
**Tableau 24 : Paramètres d'ajustement des déclin de fluorescence résolus en temps des UiO-67 dopés.**

	UiO-67 dopé 1%	UiO-67 dopé 5%	UiO-67 dopé 9%	UiO-67 dopé 15%
$A_1$	0,10	0,09	0,10	0,13
$\tau_1$ (ns)	72,83	72,04	75,26	69,03
$A_2$	0,17	0,19	0,18	0,18
$\tau_2$ (ns)	29,86	26,14	31,14	29,86
$A_3$	0,18	0,20	0,15	0,09
$\tau_3$ (ns)	4,74	4,85	6,55	5,59
$\chi^2$	1,09	1,11	1,07	1,09
$\langle\tau\rangle$ (ns)	52,33	48,68	53,04	52,66

## 4-2- MIL-140C

### 4-2-1- Fluorescence du MIL-140C seul

De la même manière que l'UiO-67, le MIL-140C émet une fluorescence liée à la présence du ligand BPDC. Le spectre à trois dimensions ([Figure 172](#)) montre pareillement deux populations de fluorophores, l'une émettant une fluorescence assez faible vers 365 nm, après excitation du solide à 270 nm. La fluorescence la plus intense est visible lorsque le solide est excité à 320 nm, avec une émission de fluorescence centrée sur 390 nm.



**Figure 172 : Spectre à trois dimensions de la fluorescence du MIL-140C seul.**

## 4-2-2- Fluorescence des MIL-140C dopés

Pour étudier les propriétés spectroscopiques des MIL-140C dopés, des suspensions ont été préparées dans le DMF (afin de comparer les résultats à ceux obtenus avec l'UiO-67) à une concentration massique  $C_M = 0,22 \text{ g.L}^{-1}$ . Les suspensions ont été placées dans un bain à ultrason pendant une minute afin de garantir une suspension stable et homogène. Les particules plus fines<sup>246</sup> que pour l'UiO-67 se dispersent beaucoup plus facilement et il n'est pas nécessaire de les traiter à la sonde à ultrason.

Tout comme avec l'UiO-67, il est possible d'exciter les deux fluorophores présents dans le MIL-140C dopé, en irradiant la suspension avec un faisceau incident de 320 nm. On peut alors enregistrer de façon concomitante la fluorescence dans le bleu-violet du BPDC et celle de la tétrazine émettant dans le jaune.

En comparant les spectres d'émission du MIL-140C dopé à 5 % et celui dopé à 15 %, on peut voir une très légère augmentation de la fluorescence de la tétrazine (Figure 173b). L'intensité émise pour le solide dopé à 15 % n'est pas trois fois supérieure à celle du solide dopé à 5 %. Tout comme avec l'UiO-67, on peut aussi étudier le ratio entre l'intensité d'émission à 570 nm et celle à 390 nm (voir Figure 173b).

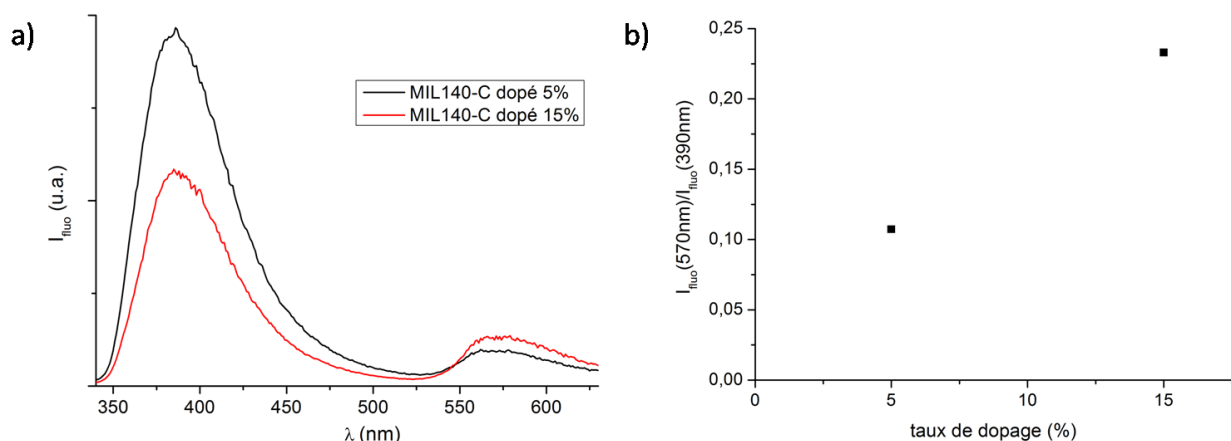


Figure 173 : a) Spectres d'émission de fluorescence des MIL-140C dopés avec différents taux de dopage. b) Ratio entre l'intensité de fluorescence à 570 nm et celle à 390 nm. Excitation à 320 nm.

Le spectre en excitation lié à l'émission à 565 nm (Figure 174) montre, tout comme pour l'UiO-67, une bande (centrée sur 520 nm) correspondant à la transition  $n-\pi^*$ , qui n'est pas modifiée par rapport au ligand seul, et une deuxième bande (centrée sur 360 nm) correspondant à la transition  $\pi-\pi^*$  qui est décalée de 10 nm vers le rouge par rapport à la même transition dans H<sub>2</sub>OTz seul. La bande dans l'UV est moins bien définie que dans le cas de l'UiO-67 et est perturbée par l'existence d'épaulements secondaires. Cette allure s'apparente à une saturation du signal ou à d'autres phénomènes différents de la simple spectroscopie en excitation. Ceci peut être par exemple lié à un phénomène de filtre interne, c'est-à-dire à une forte absorption de la lumière émise par les ligands BPDC ou H<sub>2</sub>OTz dans cette région.

<sup>246</sup> Les particules de MIL-140C sont sous la forme de plaquettes d'une dizaine de nm d'épaisseur et d'un micron de longueur

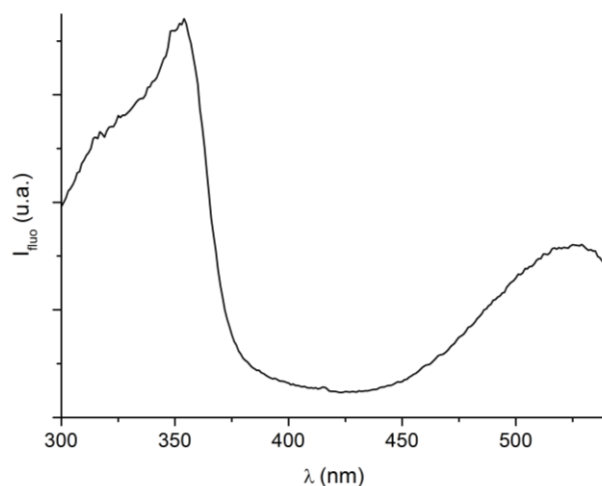


Figure 174 : Spectre en excitation lié à l'émission à 565 nm pour le MIL-140C dopé.

- Fluorescence résolue en temps

Là-encore, le déclin de fluorescence des tétrazines a pu être résolu en fonction du temps grâce au montage titane-saphir. Le temps de vie de fluorescence est là-aussi inférieur à celui de la tétrazine seule en solution (voir Figure 175). L'incorporation de la tétrazine au sein de la structure fournit des voies de désexcitation non-radiatives délétères à la fluorescence de la tétrazine.

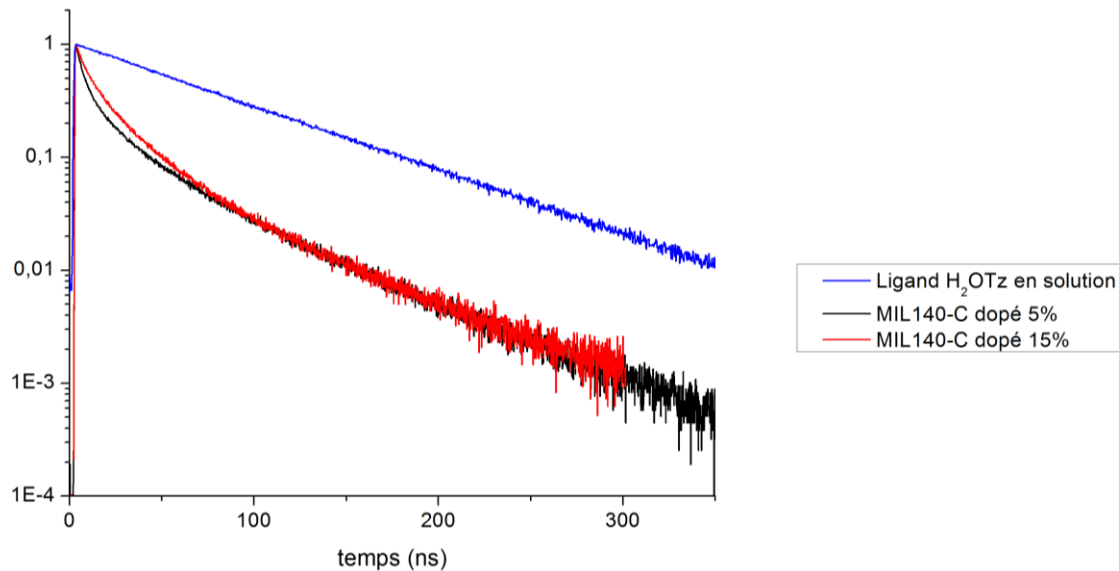


Figure 175 : Déclins de fluorescence résolus en temps pour les MIL-140-C dopés OTz comparés au déclin de H<sub>2</sub>OTz en solution.

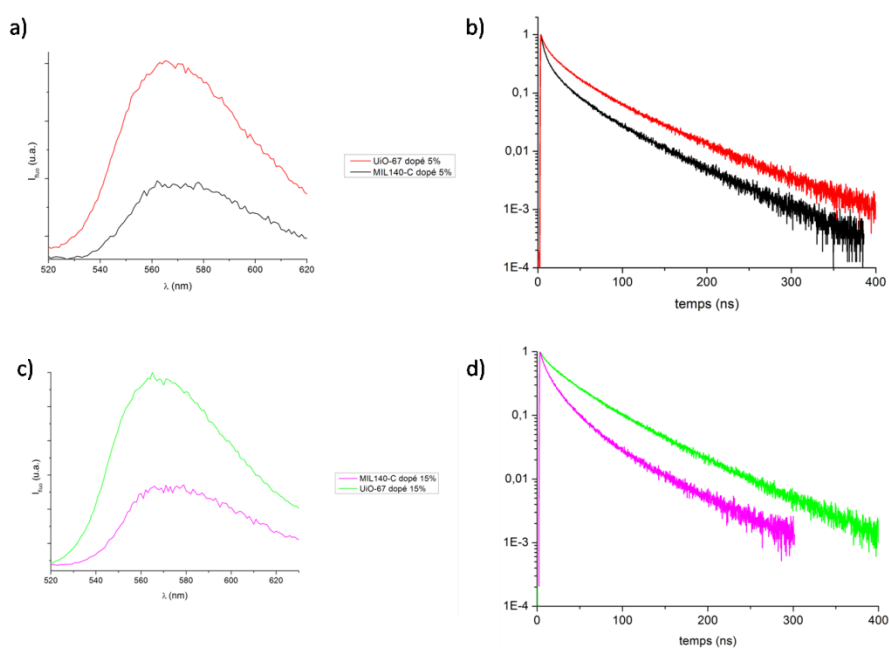
Le déclin peut se modéliser avec une somme de trois exponentielles, avec les paramètres d'affinement décrits dans le [Tableau 25](#). On peut alors remarquer que le taux de dopage joue peu sur le temps de vie moyen, qui est d'environ 35 ns pour les deux solides.

**Tableau 25 : Paramètres des ajustements des déclins de fluorescence résolus en temps des MIL-140C dopés.**

	MIL-140C dopé 5 %	MIL-140C dopé 15 %
A <sub>1</sub>	0,08	0,06
τ <sub>1</sub> (ns)	58,75	63,38
A <sub>2</sub>	0,18	0,26
τ <sub>2</sub> (ns)	17,97	20,60
A <sub>3</sub>	0,38	0,26
τ <sub>3</sub> (ns)	3,62	5,07
χ <sup>2</sup>	1,22	1,11
<τ>(ns)	36,34	34,05

### 4-3- Comparaison UiO-67 et MIL-140C dopés

Les mesures de spectroscopie ayant toutes été faites dans les mêmes conditions (concentration, solvant, paramètres de mesures), il est possible de comparer le comportement de la tétrazine au sein de l'UiO-67 et du MIL-140C (Figure 176). A taux de dopage identique – 5 % et 15 % - on peut voir que l'intensité de fluorescence émise par la tétrazine sera systématiquement inférieure lorsqu'elle est dans le MIL-140C (Figure 176a et c). Cette différence d'efficacité de fluorescence peut aussi se constater lorsqu'on superpose les déclins de fluorescence résolus en temps des deux solides pour chaque taux de dopage (Figure 176b et d) : la fluorescence va alors décroître plus rapidement dans le cas des MIL-140C dopés que dans celui des UiO-67 dopés.



**Figure 176 : Comparaison des propriétés spectroscopiques des UiO-67 et MIL-140-C dopés. a) Fluorescence stationnaire de l'UiO-67 et du MIL-140C dopé 5 %. b) Déclins de fluorescence résolus en temps de l'UiO-67 et du MIL-140C dopé 5 %. c) Fluorescence statique de l'UiO-67 et du MIL-140C dopé 15 %. d) Déclins de fluorescence résolus en temps de l'UiO-67 et du MIL-140C dopé 15 %. Excitation à 320 nm.**

Pour comprendre cette différence, les déclin de la fluorescence du ligand BPDC au sein de l'UiO-67 et du MIL-140C purs ont aussi été enregistrés (Figure 177). On constate alors la même chose : la fluorescence du biphényl décroît plus rapidement dans le cas du MIL-140C que dans le cas de l'UiO-67. Le MIL-140C fournit ainsi un environnement propice aux voies de désexcitation non-radiatives, qui nuisent à la fois à la fluorescence de la tétrazine et à la fluorescence du BPDC.

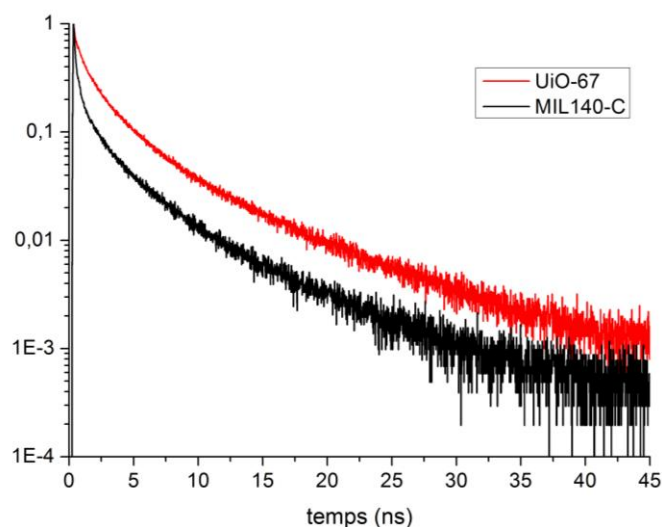


Figure 177 : Déclin de fluorescence résolus en temps du MIL-140C pur (en noir) et de l'UiO-67 pur (en rouge).

Ceci pourrait s'expliquer par la proximité structurale beaucoup plus importante dans le MIL-140C que dans l'UiO-67. En effet, les interactions  $\pi$ - $\pi$ , connues pour éteindre la fluorescence (voir chapitre 1), sont favorisées dans la structure du MIL-140C. Un des ligands (il y a deux ligands non-équivalents dans la structure du MIL-140C) fait face à deux autres voisins à une distance de 4 Å. Dans le cas de l'UiO-67, les ligands les plus proches à pouvoir générer ce type d'interaction sont plus éloignés, à environ 7 Å (Figure 178).

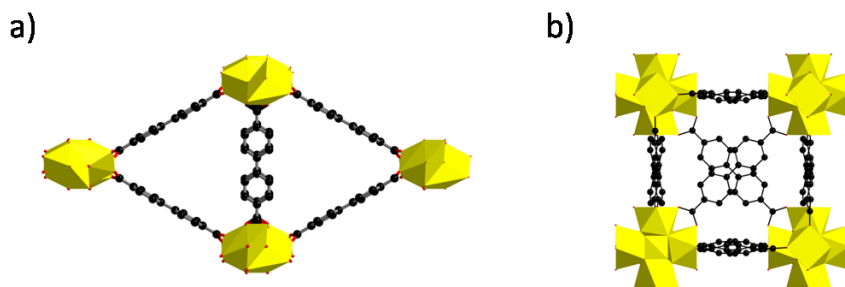


Figure 178 : a) Structure du MIL-140C b) Structure de l'UiO-67.



#### 4-4- Phase 2 (PDAc/Zr)

Les propriétés spectroscopiques de la phase 2, dopée à 9 % ont été étudiées sur une suspension de celle-ci dans du DMF, à une concentration massique de 0,19 g.L<sup>-1</sup>. La suspension se disperse facilement par un passage au bain à ultrason (environ 1 minute). Contrairement au BPDC, le PDAc n'est pas fluorescent, même à l'état solide.

- Fluorescence stationnaire

Le spectre d'émission de fluorescence montre après une excitation à 505 nm une fluorescence liée à la tétrazine centrée sur 565 nm, similaire à celle de la tétrazine seule en solution (Figure 179). Le spectre en excitation lié à l'émission à 565 nm montre un spectre différent du spectre UV-visible de la tétrazine OTz. Si la bande correspondant à la transition  $n-\pi^*$  est identique (centrée sur 520 nm), celle correspondant la transition  $\pi-\pi^*$  semble être décalé d'environ 20 nm vers le rouge. Cela peut être comme précédemment un effet de la complexation. Toutefois, la forme étrange du spectre dans cette région (entre 250 et 400 nm) laisse penser à un effet de filtre interne, avec une forte absorption de la lumière d'excitation par le ligand PDAc ( $\epsilon_{320\text{nm}} = 43200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), ce qui perturbe fortement l'allure du spectre en excitation dans cette région, et peut conduire à une mauvaise détermination du maximum d'émission.

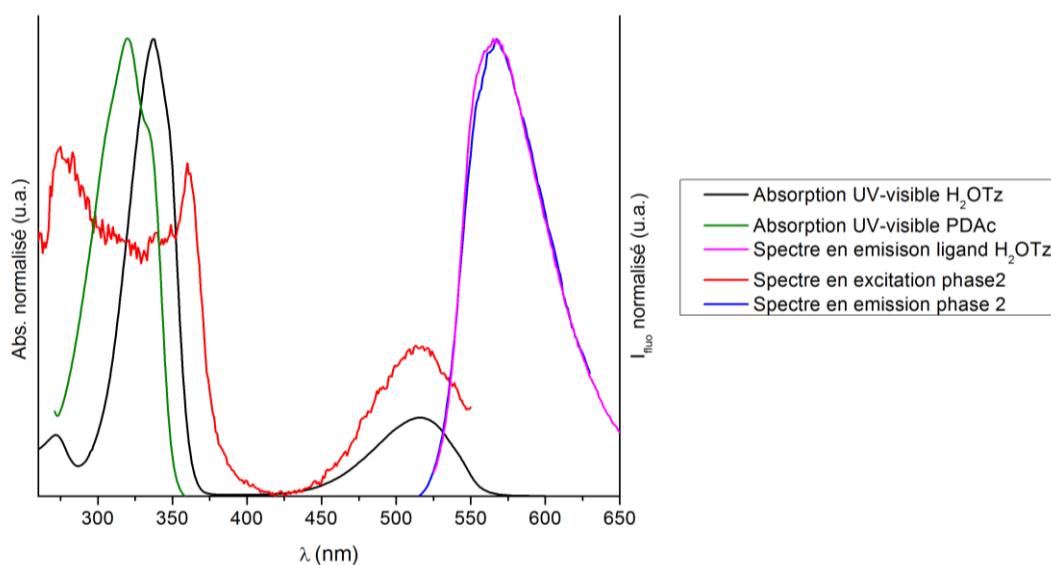


Figure 179 : Spectres d'absorption du ligand H<sub>2</sub>OTz (en noir) et du ligand PDAc (en vert) et d'émission de fluorescence du ligand H<sub>2</sub>OTz (en violet), et de la phase 2 (en bleu, excitation à 505 nm). Spectre en excitation de la phase 2 (en rouge, émission à 565 nm).

- Fluorescence résolue en temps

Le déclin de fluorescence de la suspension a été étudié en fonction du temps par le montage titane-saphir. Le déclin peut se modéliser avec trois exponentielles (Figure 180), mais il est possible de rajouter une quatrième exponentielle à constante de temps très courte ( $\tau_4 = 0,01 \text{ ns}$ ) afin d'affiner mathématiquement au mieux le déclin, ce qui ne change rien au temps de vie moyen de la fluorescence

(Tableau 26) mais le permet de prendre en compte un résidu de l'affinement associé à des temps très court (Figure 180 bas).

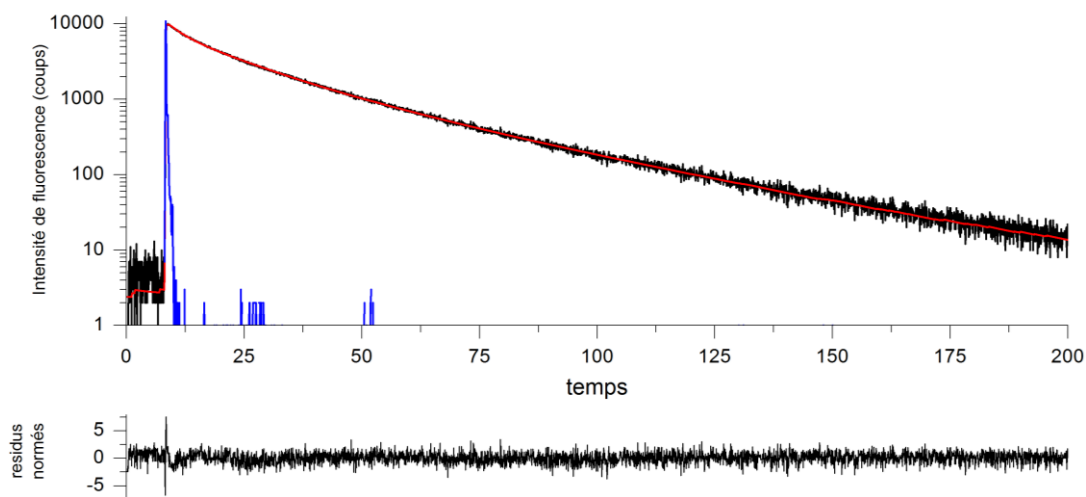


Figure 180 : En haut : Déclin de fluorescence d'une suspension de la phase 2 dopée (en noir), avec l'affinement mathématique par trois exponentielles (en rouge) et la fonction d'appareil du laser (en bleu). En bas : résidus normés de l'affinement mathématique.

Tableau 26: Paramètres des affinements mathématiques pour le déclin de fluorescence de la phase 2.

	Modélisation par 4 exponentielles	Modélisation par 3 exponentielles
$A_1$	0,39	0,51
$\tau_1$ (ns)	14	13,6
$A_2$	0,2	0,25
$\tau_2$ (ns)	3,39	2,95
$A_3$	0,18	0,24
$\tau_3$ (ns)	34	33,7
$A_4$	0,524	-
$\tau_4$ (ns)	0,01	-
$\chi^2$	1,08	1,13
$\langle \tau \rangle$ (ns)	23,4	23,4

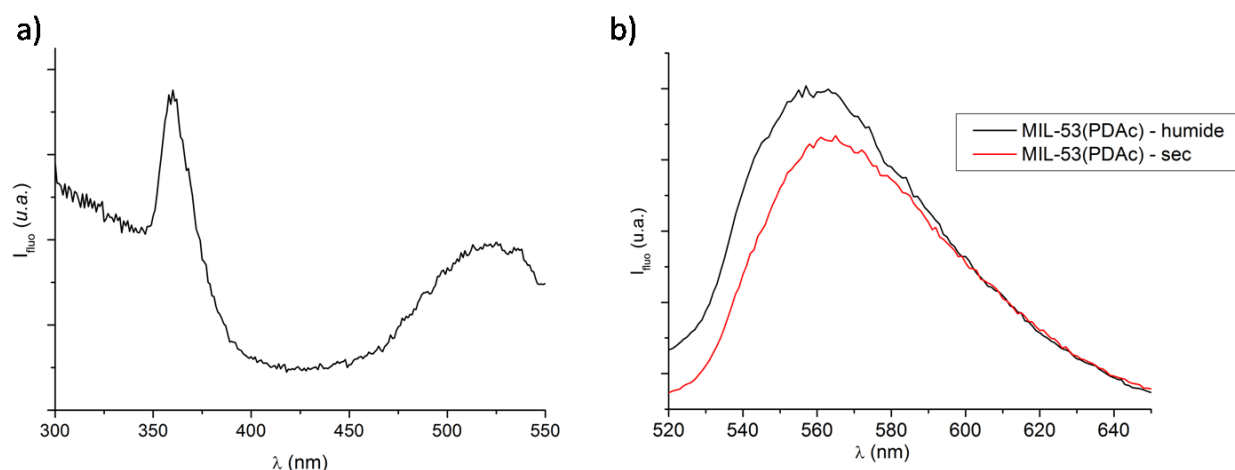
Le temps de vie moyen de la fluorescence de la tétrazine dans cette structure est largement inférieur à ce qui a pu être observé dans l'UiO-67 dopé et le MIL-140C dopé (environ 50 ns et 36 ns respectivement). Le manque de connaissance sur la structure de la Phase 2 nous empêche d'interpréter ce résultat à travers une relation structure-propriété.

#### 4-5- MIL-53(PDac)

- Fluorescence stationnaire

Les propriétés spectroscopiques du MIL-53(PDac) dopé à 3 % ont été étudiées en suspension ( $C_m = 0,78 \text{ g.L}^{-1}$ ) dans l'éthanol. La forme 'humide' est dispersée dans l'éthanol et la phase 'sèche' est dispersée dans l'éthanol ou l'eau. Pour rappel, il a été montré plus haut que la forme sèche ne se modifiait pas ni dans l'éthanol, ni dans l'eau. Dans tous les cas, les suspensions se dispersent facilement par un passage au bain à ultrason (environ 1 min).

A concentration massique identique, les spectres d'émission de fluorescence, après excitation à 355 nm (Figure 181b), entre la forme humide et la forme sèche sont assez identiques, avec un maximum centré sur 565 nm et une intensité de fluorescence comparable (voir Figure 181b). Le spectre en excitation lié à cette émission de fluorescence (Figure 181a) montre deux bandes à 355 nm et 525 nm. Ces deux bandes correspondent vraisemblablement aux transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  mais la première est décalée par rapport à celle observée pour la tétrazine H<sub>2</sub>OTz, et de la même manière que la phase 2. L'effet de la complexation semble alors être systématiquement un décalage vers le rouge de cette transition. L'hypothèse d'un effet de filtre interne n'est encore une fois pas à exclure, à la vue de l'allure du spectre dans la région UV. L'autre bande d'absorption n'est pas altérée et confirme la faible influence des substituants de la tétrazine sur les niveaux énergétiques liés à la transition  $n-\pi^*$ .

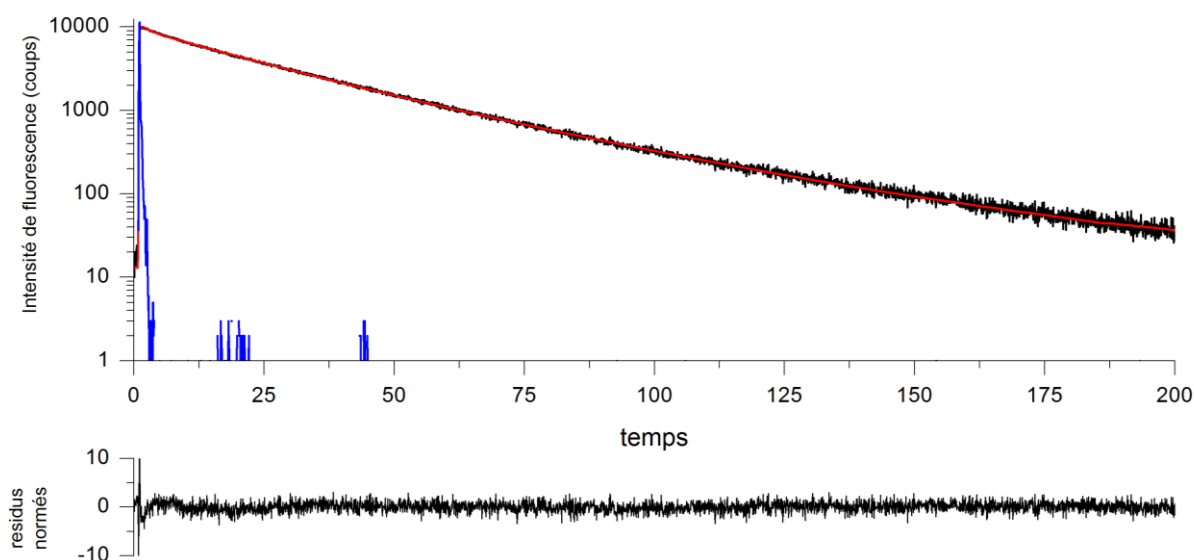


**Figure 181 : a) Spectre en excitation associée à la fluorescence à 565 nm pour le MIL-53(PDac)\_humide dopé à 3 %. b) Fluorescence à l'état stationnaire d'une suspension dans l'éthanol du MIL-53(PDac) dopé OTz forme humide (en noir) et forme sèche (en rouge).  $C_m = 0,78 \text{ g.L}^{-1}$  et  $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ .**

- Fluorescence résolue en temps

De même, le déclin de fluorescence de ces suspensions a été étudié en fonction du temps par le montage titane-saphir. Tout comme avec la Phase 2, les déclins (de la phase sèche ou humide) peuvent être modélisés avec trois exponentielles (Figure 182), mais il est possible de rajouter une quatrième

exponentielle à constante de temps très courte afin d'affiner mathématiquement au mieux le déclin, ce qui ne change rien au temps de vie moyen de la fluorescence.



*Figure 182 : En haut : Déclin de fluorescence d'une suspension de MIL-53(PDac)\_humide dopé (en noir), avec l'affinement mathématique par trois exponentielles (en rouge) et la fonction d'appareil du laser (en bleu). En bas : résidus normés de l'affinement mathématique.*

Les paramètres liés à l'affinement mathématique sont résumés dans le tableau ci-dessous. Il peut alors être constaté que le changement structural (humide ou sec) ne modifie pas le temps de vie moyen de la fluorescence de la tétrazine. Cela est cohérent avec les résultats obtenus en fluorescence stationnaire où l'intensité de fluorescence est comparable pour les deux solides.

*Tableau 27 : Paramètres des affinements mathématiques pour le déclin de fluorescence du MIL-53(PDac).*

	sec - 4exp	sec - 3exp	humide - 4exp	humide - 3exp
$A_1$	0,284	0,36	0,36	0,43
$\tau_1$ (ns)	17,82	16,1	21,78	19,54
$A_2$	0,15	0,23	0,068	0,12
$\tau_2$ (ns)	2,65	1,77	3,54	1,51
$A_3$	0,2	0,31	0,15	0,28
$\tau_3$ (ns)	39,58	38,1	40,7	37,7
$A_4$	0,55	-	0,56	-
$\tau_4$ (ns)	0,001	-	0,001	-
$\chi^2$	1,11	1,30	1,03	1,25
$\langle \tau \rangle$	30,2	30,2	29,6	29,4

## 5- Utilisation des MOFs dopés pour la détection d'amines aromatiques

Les performances des MOFs dopés pour détecter des molécules riches en électrons ont été évaluées à travers plusieurs amines aromatiques : la N,N-diméthylaniline (DMA), la diphenylamine (DPA) et la triphénylamine (TPA). Ces trois molécules induisent quasiment la même extinction de fluorescence sur la tétrazine H<sub>2</sub>OTz seule en solution (la DMA est tout de même un peu plus efficace). Elles se distinguent cependant par leur taille, que l'on peut estimer par leur rayon dynamique de giration (voir Figure 183). La DMA a une taille d'environ 4,2 Å, la DPA environ 5,6 Å et la TPA environ 6,2 Å. La fenêtre d'accessibilité des pores dans nos structures est de cet ordre de grandeur et un effet de discrimination par la taille est alors attendu.

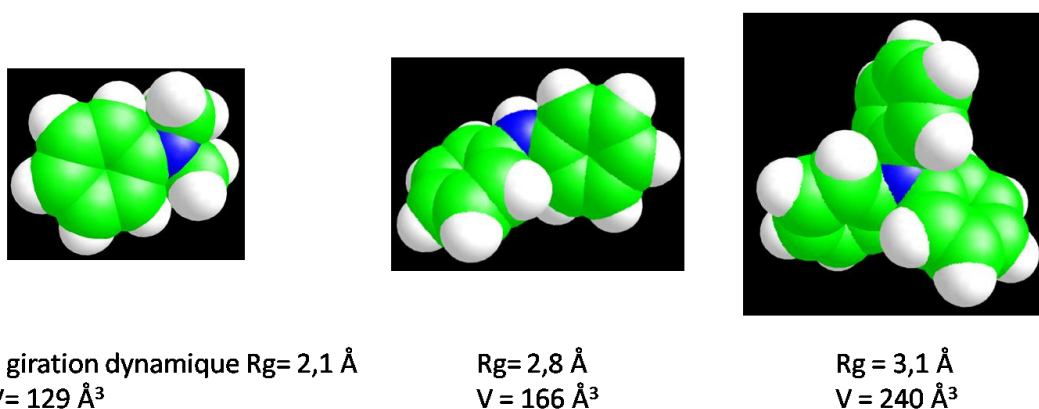


Figure 183 : Paramètres géométriques des trois amines aromatiques utilisées pour le quenching. De gauche à droite: la DMA, la DPA et la TPA.

Les expériences ont été menées dans différents solvants, en fonction de la stabilité des composés. Les expériences sur le MIL-140C et le MIL-53(PDAc) ont été menées dans l'éthanol. L'UiO-67 et la phase 2 ont été évalués dans le DMF (car ils peuvent être instables dans un autre solvant tel que l'éthanol). Enfin pour les quatre MOFs, les expériences ont été réalisées dans l'eau, ou dans un mélange de solvant (eau:éthanol, eau:DMF) pour évaluer si la sensibilité est modifiée, comme ce qui avait été observé dans le cas du MIL-161.

Le choix de la longueur d'onde s'est révélé primordial pour les expériences réalisées. L'excitation dans l'UV (à 320 nm par exemple) aurait pu permettre l'excitation des deux fluorophores et l'obtention (si une extinction de la fluorescence de la tétrazine est observée) d'un capteur ratiométrique. Toutefois, les amines aromatiques utilisées absorbent très fortement dans cette région et un effet de filtre (absorption de la lumière incidente qui entraîne une diminution de la fluorescence de la tétrazine) est venu perturber les mesures. Les expériences ont donc toutes été réalisées avec une excitation du système à plus grande longueur d'onde : 505 nm (accompagnée d'un filtre) pour l'UiO-67, le MIL-140C et la phase 2, et 355 nm pour le MIL-53(PDAc).

### 5-1- UiO-67 dopé

- *Quenching* par la DMA

A la suspension dans le DMF d'UiO-67 dopé ( $C_M = 0,23 \text{ g.L}^{-1}$ ) a été ajoutée une quantité croissante de N,N-diméthylaniline. Malgré la large quantité de DMA ajoutée et des temps d'attente importants, aucune modification de la fluorescence n'a été observée (Figure 184). Il n'est pas possible (comme il sera fait plus loin avec le MIL-140C) de chauffer la suspension afin de faciliter la pénétration de la DMA au sein de la structure, car il a été observé que la tétrazine était peu stable dans le DMF chaud et qu'une partie se dégradait. Il est alors impossible de déterminer quelle proportion de l'extinction de fluorescence est liée à une dégradation de la tétrazine et quelle autre est due au *quenching* par la DMA entrée dans la structure.

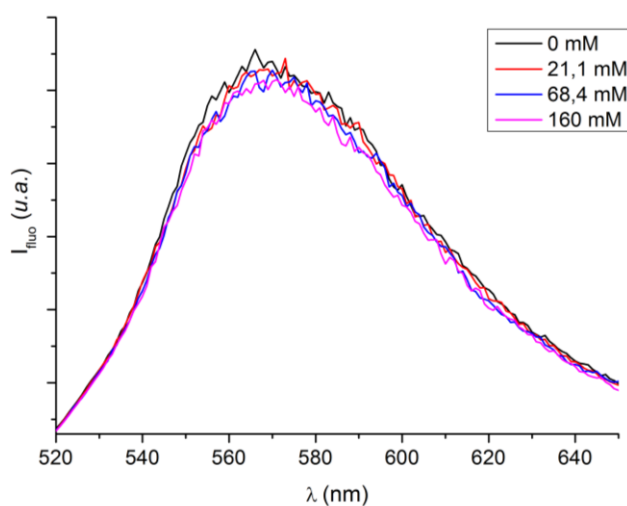


Figure 184 : Spectres de fluorescence de l'UiO-67 dopé dans le DMF en fonction de la concentration en DMA.  $C_M = 0,22 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ .

La même expérience a été réalisée dans un mélange (eau:DMF) = (9:1), afin d'assurer la solubilité de la DMA. Cette fois, une extinction de la fluorescence a pu être observée. Comme ce qui avait été observé avec le MIL-161 lors des expériences de *quenching* dans l'eau par le phénol, l'adsorption de la DMA semble être privilégiée dans l'eau (la plus grande sensibilité de la détection dans l'eau sera discutée dans une partie dédiée). Toutefois, il est nécessaire de laisser le système évoluer, à température ambiante et sous agitation, pour que la fluorescence se stabilise à une intensité donnée. Ce temps de latence a été évalué en ajoutant une grande quantité de DMA directement dans le système (Figure 185). Cette quantité correspond à une concentration proche de celle à laquelle le système sature (voir expérience suivante). Les différents spectres acquis montrent une extinction progressive de la fluorescence pendant une heure jusqu'à une stabilisation. On peut aussi noter un léger décalage vers le violet du maximum d'émission (de 565 à 560 nm). Ce phénomène a été rencontré dans toutes les autres expériences suivantes. Cela peut être attribué à une modification de l'environnement de la tétrazine, avec comme conséquence un effet hypsochrome sur l'émission de fluorescence. Cela va dans le sens d'une adsorption de la DMA au sein du solide.

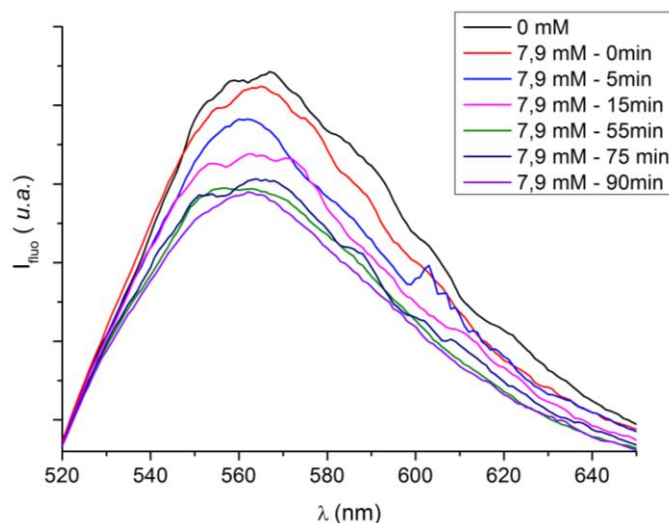


Figure 185 : Spectres de fluorescence de l'UiO-67 dopé après un ajout de DMA, après différents temps de latence.  $C_m = 0,22 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ .

Une fois cette donnée définie, une quantité croissante de DMA a été ajoutée à la suspension. Après stabilisation, on peut observer une extinction progressive de la fluorescence pour des concentrations de l'ordre de 5 mM. À partir de 12 mM, l'intensité de fluorescence du système n'évolue plus, même en ajoutant des quantités supplémentaires importantes de DMA et en laissant la suspension évoluer longtemps. Le système sature alors : les molécules de DMA ne semblent plus diffuser au sein de la structure afin d'atteindre toutes les tétrazines. Lorsque cette extinction est traduite sous la forme d'un tracé de Stern-Volmer (Figure 186b), on peut voir alors qu'elle ne suit pas une évolution linéaire comme c'est le cas pour la tétrazine H<sub>2</sub>OTz seule en solution. À l'inverse, la courbe dévie de la linéarité en s'affaissant jusqu'à atteindre la saturation à partir de 10 mM. Une régression linéaire à partir des premiers points a toutefois été effectuée afin d'en retirer une constante de Stern-Volmer. D'une valeur de  $70 \text{ L.mol}^{-1}$ , elle est largement inférieure à celle observée pour la tétrazine seule en solution ( $637 \text{ L.mol}^{-1}$ ).

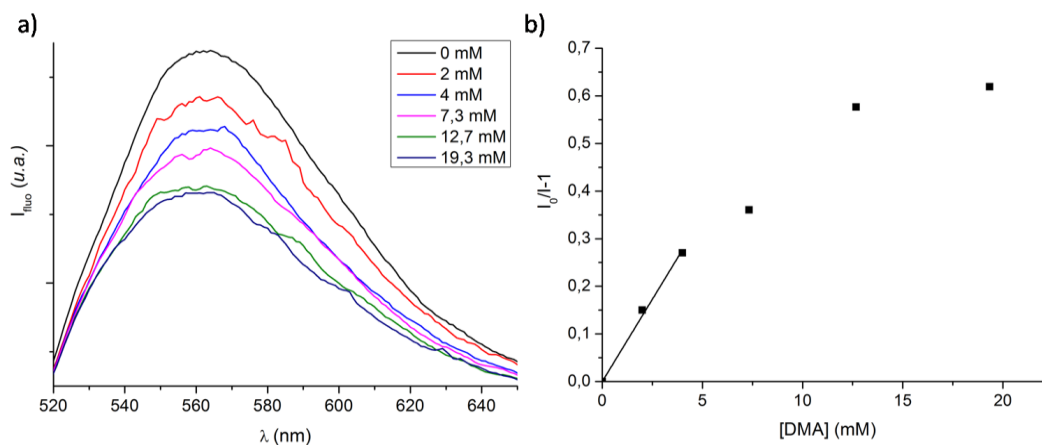
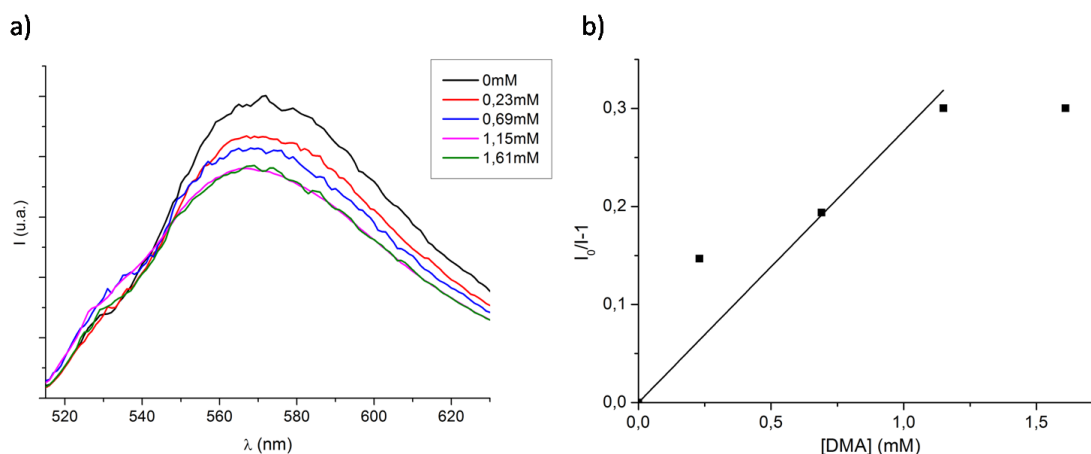


Figure 186 : a) Spectres de fluorescence de l'UiO-67 dopé dans l'eau en fonction de la concentration en DMA. b) Tracé de Stern Volmer associé.  $C_m = 0,22 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ .

## 5-2- MIL-140C

- *Quenching* par la DMA

A la suspension du MIL-140C dopé à 15 % a été ajoutée une quantité croissante de N,N-diméthylaniline. A chaque ajout, la suspension est chauffée vers 50°C sous agitation pendant deux heures puis le spectre d'émission de fluorescence est enregistré après le retour à température ambiante. La [Figure 187](#) montre que la fluorescence liée au MOF est bien éteinte par ajout croissant de DMA. La concentration nécessaire pour observer le phénomène, de l'ordre de 1 mmol.L<sup>-1</sup> est toutefois supérieure à ce qui a pu être constaté avec le ligand seul en solution, où il est possible d'observer une extinction notable à partir d'une concentration de l'ordre de 0,1 mmol.L<sup>-1</sup>. Contrairement à la tétrazine seule en solution, le tracé de Stern-Volmer associé à ce *quenching* par la DMA ne présente pas de profil linéaire ([Figure 187b](#)). Pour quantifier la sensibilité, une régression linéaire grossière sur les premiers points donne une constante de Stern-Volmer de 270 L.mol<sup>-1</sup> (à comparer avec une constante  $K_{SV}$  de 637 L.mol<sup>-1</sup> pour la tétrazine seule en solution, effectivement plus sensible). A partir d'une concentration d'environ 1 mM, et un taux d'extinction de la fluorescence de 33 %, la fluorescence n'est plus modifiée par un quelconque ajout de DMA.



**Figure 187 : a) Spectres de fluorescence du MIL-140-C dopé à 15 % dans l'éthanol en fonction de la concentration en DMA. b) Tracé de Stern Volmer associé.  $C_m = 0,22 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ .**

Lorsque la même expérience est effectuée sur une suspension du MIL-140C dans l'eau, les résultats obtenus sont relativement différents. La sensibilité aux basses concentrations est plus faible et il faut atteindre des concentrations de l'ordre de 5 mM pour avoir une modification détectable de la fluorescence. La constante de Stern-Volmer pour les premiers points est de l'ordre de 14 L.mol<sup>-1</sup>, soit dix fois moindre que celle obtenue avec l'expérience dans l'éthanol. Toutefois, le système ne 'sature' pas au même taux d'extinction que dans l'éthanol et va jusqu'à une extinction de 47 % de sa fluorescence. De plus, le système est plus réactif cinétiquement dans l'eau que dans l'éthanol. Là où il fallait chauffer la suspension et attendre pour atteindre un équilibre dans l'éthanol, le système s'équilibre très rapidement dans l'eau (stable 10 min après l'ajout du *quencher*) et à température ambiante. Malgré donc une plus



faible sensibilité apparente, la force motrice qui fait pénétrer la DMA dans la structure semble être plus importante dans l'eau que dans l'éthanol.

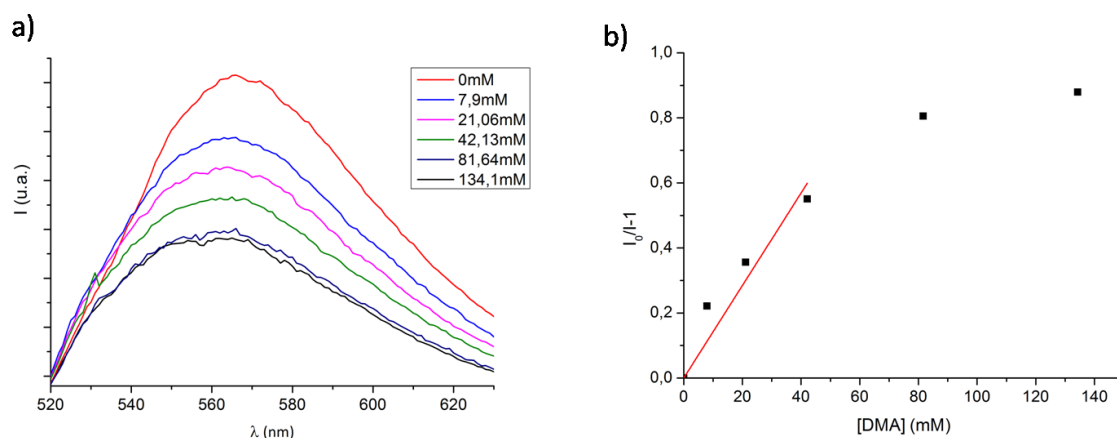


Figure 188 : a) Spectres de fluorescence d'une suspension dans l'eau d'une suspension de MIL-140C dopé en fonction de la concentration en DMA. b) Tracé de Stern-Volmer correspondant (en rouge) comparé à l'expérience réalisée dans l'éthanol (en rouge).  $C_m = 0,22 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ .

- Quenching par la TPA

La suspension dans l'éthanol de MIL-140C dopé à 15 % a aussi été soumise à une quantité croissante de triphénylamine (TPA) après une très faible extinction initiale, le système ne connaît plus de modification de l'intensité de fluorescence après un ajout plus important de TPA. L'extinction initiale pourrait correspondre à un *quenching* de la fluorescence des tétrazines en surface du MOF, la TPA, trop volumineuse (voir Figure 183) ne peut pénétrer au sein de la structure et ne peut alors pas affecter la fluorescence des tétrazine au sein du MOF, ce qui se matérialise par une intensité de fluorescence constante. Cette discrimination avait déjà été observée pour le MIL-161, dont l'intensité de fluorescence n'était pas non plus modifiée par l'ajout de TPA.

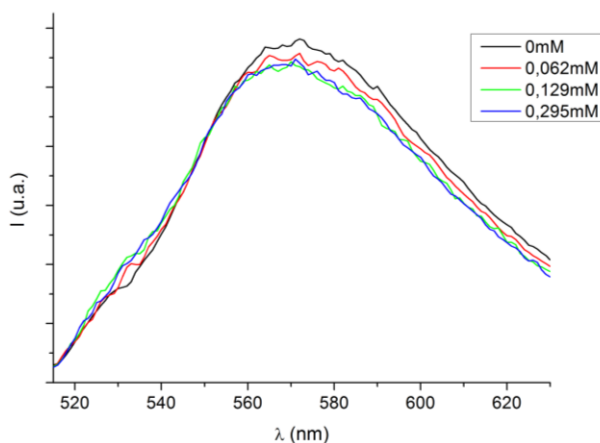


Figure 189 : Spectres de fluorescence d'une suspension de MIL-140C dopé dans l'éthanol en fonction de la concentration en TPA.  $C_m = 0,22 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ .

### 5-3- Phase 2 (PDAc/Zr)

- *Quenching* par la DMA

A une suspension de la phase 2 (dopée à 9 %) dans le DMF a été ajoutée une quantité croissante de DMA. La Figure 190 montre que la fluorescence liée au MOF est bien éteinte progressivement. La concentration nécessaire pour observer le phénomène, de l'ordre de la dizaine de mmol.L<sup>-1</sup> est toutefois largement supérieure à ce qui a pu être observé avec le ligand seul en solution, où il est possible d'observer une extinction notable à partir d'une concentration de l'ordre de 0,1 mmol.L<sup>-1</sup>. Le tracé de Stern-Volmer associé à ce *quenching* par la DMA ne présente pas de profil linéaire. A partir de 60 mmol.L<sup>-1</sup>, le *quenching* se fait moins efficace jusqu'à ce qui apparaît comme une saturation à 130 mM. Le début du tracé dans la gamme de concentration entre 0 et 50 mM peut toutefois être considéré comme linéaire, avec une constante de Stern-Volmer associée de 8,7 L.mol<sup>-1</sup>.

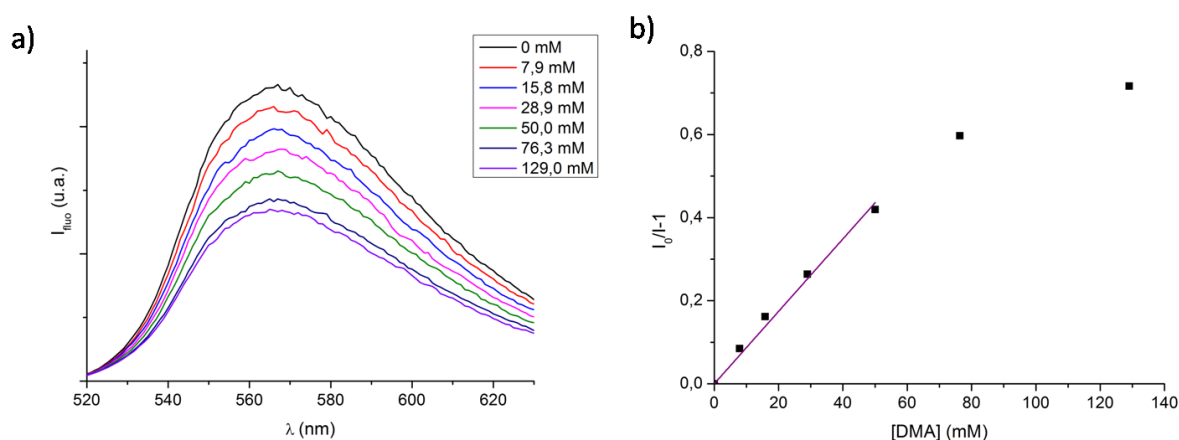


Figure 190 a) Spectres de fluorescence de la phase 2 dans le DMF dopée à 9 % en fonction de la concentration en DMA. b) Tracé de Stern-Volmer associé avec le tracé de la régression linéaire pour les premiers points.  $C_m = 0,19 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ .

La même expérience a été menée en changeant le solvant de la suspension. Le MOF est maintenant en suspension dans un mélange (eau:DMF) = (9:1) (le DMF étant le solvant dans lequel est maintenu le solide, il permet de plus de solubiliser plus facilement la DMA). Là-encore, il est possible d'observer une extinction progressive de la fluorescence par ajout croissant de DMA au milieu. Toutefois, les effets notables se manifestent pour des concentrations beaucoup plus faibles que précédemment, de l'ordre de 2 mmol.L<sup>-1</sup> (voir Figure 191). Le tracé de Stern-Volmer n'est pas linéaire sur la totalité de la gamme de concentrations étudiées, et il est possible d'observer une diminution du *quenching*, voire un plateau. Les tout premiers points peuvent définir un comportement linéaire, avec une constante de Stern-Volmer associée de 194 L.mol<sup>-1</sup>.

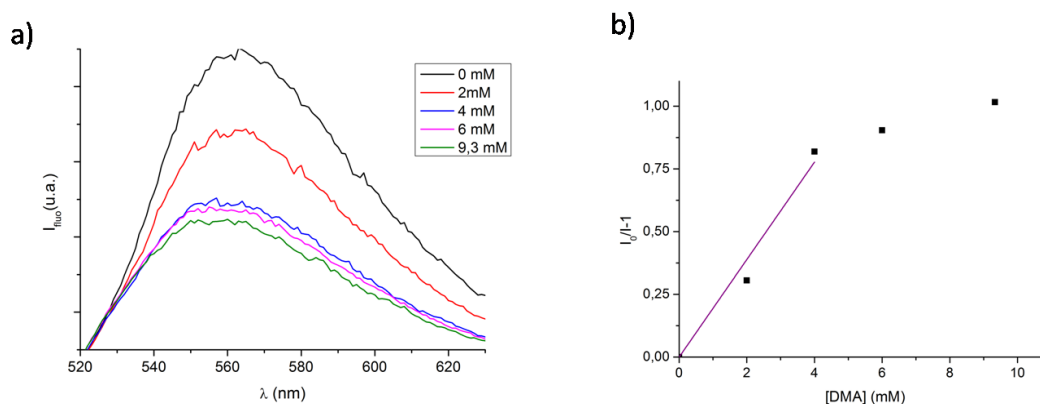


Figure 191 :a) Spectres de fluorescence de la phase 2 dans un mélange (DMF:eau) = (1:9) dopée à 9 % en fonction de la concentration en DMA. b) Tracé de Stern-Volmer associé avec le tracé de la régression linéaire pour les premiers points.  $C_m = 0,22\text{g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 505\text{ nm}$ .

Ainsi, lorsqu'on compare l'évolution de la fluorescence de tétrazine au sein du MOF dans le DMF ou dans l'eau avec un ajout croissant de DMA, on peut y trouver des similitudes et quelques différences (Figure 192). Dans les deux cas, l'extinction de la fluorescence peut être divisée en deux phases. Une première aux concentrations les plus faibles où l'extinction de la fluorescence se caractérise par un comportement linéaire (au sens de Stern-Volmer). Le coefficient de Stern-Volmer est toutefois différent avec une constante quarante fois supérieure lorsque l'expérience est menée dans l'eau. La deuxième phase se caractérise par une perte du comportement linéaire et un affaissement des valeurs d'extinction qui pourrait s'assimiler à un plateau. La 'valeur-limite' de  $I_0/I-1$  vers laquelle tend chacune des expériences est différente : 0,6-0,7 pour l'expérience menée dans le DMF et 1 pour l'expérience menée dans l'eau. Cela peut s'interpréter comme une quantité de *quencher* adsorbée différente dans les deux cas. En effet, s'il s'agit d'une co-adsorption (*quencher* ET solvant), il est logique que la nature du solvant influe sur cette quantité.

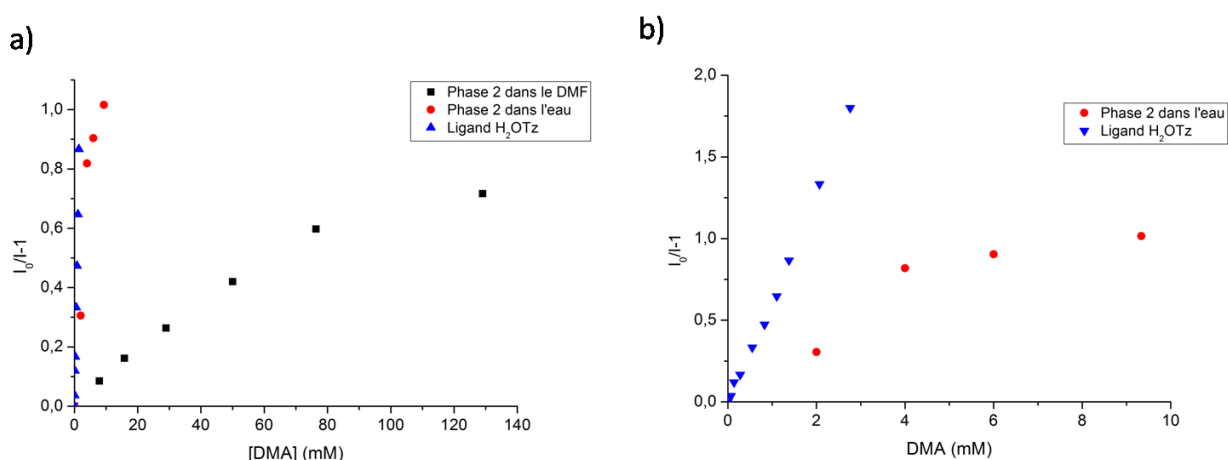


Figure 192 :a) Comparaison des tracés de Stern-Volmer associés à l'extinction de la fluorescence par la DMA pour le ligand seul H<sub>2</sub>OTz (en bleu), la phase 2 dans le mélange (eau:DMF) = (9:1) (en rouge) et la phase 2 dans le DMF (en noir). b) Agrandissement du tracé précédent dans une gamme de concentrations plus faibles.

### 5-4- MIL-53(PDac)

- *Quenching* par les amines aromatiques dans l'éthanol (forme humide)

A la suspension du MIL-53(PDac) humide (dopé 3 %) a été ajoutée une quantité croissante de DMA, de DPA et de TPA. La Figure 193 montre l'évolution des spectres d'émission de fluorescence du MOF en fonction de la concentration en ces trois molécules. Une extinction progressive de la fluorescence a pu être observée dans le cas d'ajout de DMA (Figure 193a) et de DPA (Figure 193b) mais pas après les ajouts successifs de TPA (Figure 193c). Les tracés de Stern-Volmer (Figure 193d) traduisent cette discrimination avec une pente importante pour celui lié à la DMA, plus faible pour celui lié à la DPA et nulle ou quasi-nulle pour celui lié à la TPA. Dans le cas de la DMA, le comportement est linéaire pour toute la gamme de concentration et il a été possible d'en déduire une constante de Stern-Volmer relative à l'intégralité de l'expérience (voir Tableau 28). Pour la DPA, seule les concentrations les plus faibles (jusqu'à 4 mM) induisent une extinction linéaire (au sens de Stern-Volmer) de l'intensité, suivie d'un affaissement de la pente pour les concentrations plus importantes. La première partie peut aussi être décrite par une constante de Stern-Volmer (Tableau 28).

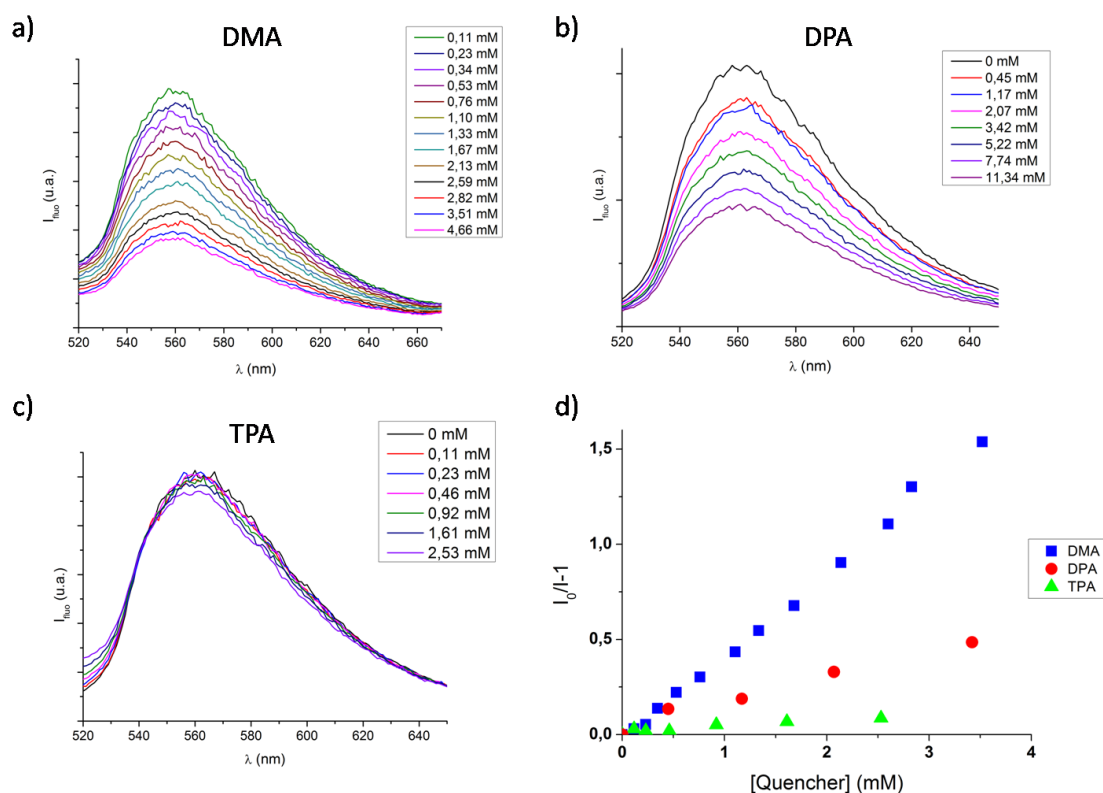


Figure 193 a) Spectres d'émission fluorescence du MIL-53(PDac) dopé à 3 % en fonction de la concentration en DMA. b) idem en fonction de la concentration en DPA. c) idem en fonction de la concentration en TPA. d) Tracés de Stern-Volmer de l'extinction de fluorescence pour les trois quenchers.  $C_m = 0,78 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ .

Cette discrimination entre la DMA et la DPA d'un coté, et la TPA de l'autre peut là-encore s'interpréter en comparant la tailles des trois molécules. Les deux premières sont suffisamment petites pour migrer dans la structure et éteindre la fluorescence de la tétrazine tandis que la TPA reste à l'extérieur de la structure, ne perturbant pas la fluorescence des tétrazines du MOF.

- Comparaison avec la forme sèche

Les mêmes expériences ont été réalisées sur la forme sèche du MOF dopé à 3 %. Tout comme avec la forme humide, il y a bien extinction de la fluorescence en présence de DMA et de DPA, mais extrêmement peu en présence de TPA. Les diagrammes de Stern-Volmer associés à chaque expérience (Figure 194) sont tout à fait comparables entre la forme humide et la forme sèche. La modification structurale entre la forme humide et la forme sèche n'est pas assez importante pour induire une modification dans la sélectivité et la sensibilité vis-à-vis du *quencher*. Il est aussi possible que la présence de DMA ou de DPA dans le milieu induise une réouverture de la structure (comme il a été observé partiellement lorsque le solide sec est replongé dans le DMF) : les deux solides auraient alors là-aussi le même comportement.

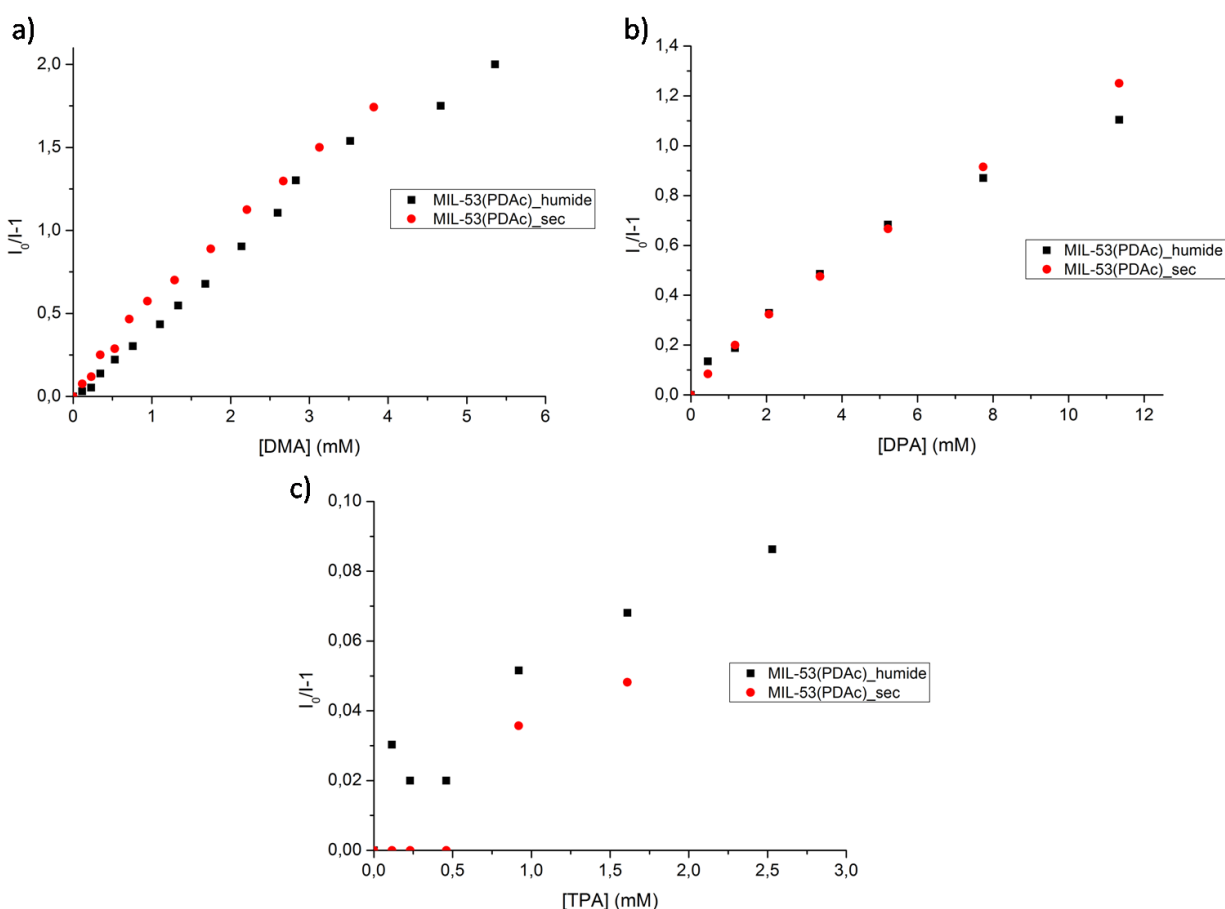


Figure 194 : Tracés de Stern-Volmer du quenching de la fluorescence du MIL-53 dopé humide (en noir) et sec (en rouge) par a) la DMA b) la DPA et c) la TPA.

La comparaison des constantes de Stern-Volmer permet de jauger les performances de chaque forme pour chaque *quencher* et les comparer au ligand seul en solution. Pour la DMA, les constantes de Stern-Volmer ne sont pas très éloignées de ce qui est observé en solution. La forme sèche semble légèrement plus performante que la forme humide (Tableau 28). Pour la DPA, les constantes sont tout à fait comparables entre elles, et inférieures à ce qui a été observé pour la tétrazine seule en solution. Une migration plus difficile de la DPA dans la structure, du fait de sa taille plus importante, pourrait expliquer cette moindre performance.

Tableau 28 : Constantes de Stern-Volmer (en L.mol<sup>-1</sup>) associées au quenching par la DMA, la DPA et la TPA pour le MIL-53(PDac) sec et humide et le ligand H<sub>2</sub>OTz.

	Ligand H <sub>2</sub> OTz	MIL-53(PDac)_humide	MIL-53(PDac)_sec
DMA	637	399	486
DPA	310	149	146
TPA	350	-	-

• Quenching par la DMA dans l'eau

Une suspension de ce même MIL-53(PDac)\_sec dopé ayant été réalisée dans l'eau, une quantité croissante de DMA a aussi été ajoutée au milieu. Là-encore, il est possible d'enregistrer une extinction progressive de l'intensité de fluorescence lorsque la concentration en DMA augmente au sein du milieu (voir Figure 195a). Toutefois, on note un changement notable pour des concentrations beaucoup plus faibles que précédemment. Lorsque cette extinction est traduite sous la forme d'un tracé de Stern-Volmer, il est plus aisé de constater que le système est plus sensible que la même expérience réalisée dans l'éthanol ou même que la tétrazine seule en solution (Figure 195b). Toutefois, contrairement à ces deux autres systèmes, le tracé  $I_0/I-1 = f([quencher])$  n'est plus linéaire et la pente décroît pour des taux d'extinction important (à partir d'une concentration de 0,4 mM où  $I_0/I-1$  vaut 1,5). La première partie du tracé peut être caractérisée par une constante de Stern-Volmer  $K_{SV}$  de 3400 L.mol<sup>-1</sup>, ce qui confirme la plus grande sensibilité du système (en comparant aux valeurs du Tableau 28).

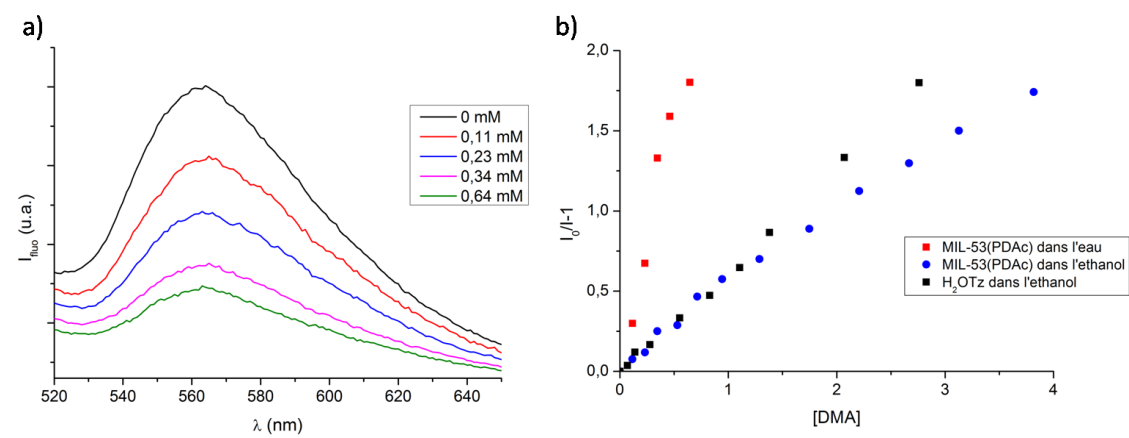


Figure 195 : a) Spectres d'émission fluorescence du MIL-53(PDac) dopé dans l'eau en fonction de la concentration en DMA. b) Tracé de Stern-Volmer du quenching par la DMA de la fluorescence du MIL-53(PDac) dans l'eau (en rouge) dans l'éthanol (en bleu) et du ligand H<sub>2</sub>OTz (en noir).  $C_m = 0,78 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ .

### 5-5- Modèles et comparaisons des MOFs

- Modèles

La plupart des expériences de *quenching* (et les tracés de Stern-Volmer associés) qui ont été présentées dans cette partie s'écartaient beaucoup du comportement rencontré dans le cas de la tétrazine seule en solution. Tout d'abord, les tracés de Stern-Volmer s'écartent de la linéarité et s'affaissent pour les fortes concentrations. De plus, cet affaissement peut aller jusqu'à la stagnation, ce qui semble être associé à une 'saturation' du système.

Ces différences proviennent donc du fait que la tétrazine soit contenue dans un solide poreux, où les lois statistiques associées à la rencontre entre la molécule de DMA et la tétrazine ne vont plus être régies par la diffusion libre des molécules comme c'est le cas en solution. Il est alors attendu que la description du phénomène ne puisse pas suivre le même comportement. Perrin *et al.* avaient proposé un modèle pour décrire les phénomènes de *quenching* statique, où le fluorophore et la molécule *quencher* sont physiquement liés l'une à l'autre, soit par l'établissement d'une liaison chimique, soit par un effet de confinement dans un milieu visqueux ou rigide. Perrin construit alors une sphère autour du fluorophore (voir Figure 196) dans laquelle l'extinction de fluorescence a lieu lorsque le *quencher* est dans la sphère et n'a pas lieu dans le cas contraire (comportement binaire). Par un traitement probabiliste basé sur une distribution de Poisson, il aboutit à l'équation :

$$\frac{I_0}{I} = \exp(V_q N_a [Q])$$

avec  $V_q$  le volume de la sphère,  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $[Q]$  la concentration en *quencher*.

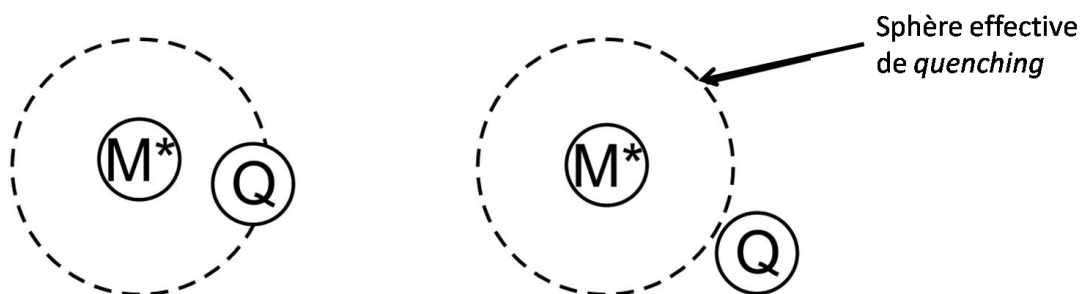


Figure 196 : Modèle de la sphère effective de quenching selon Perrin. À gauche, le quencher est à l'intérieur et il y a quenching avec une probabilité de 1. À droite, le quencher est en dehors et il n'y a aucun quenching. Extrait de Valeur<sup>247</sup>

Toutefois, ce modèle ne décrit pas non plus correctement ce que nous observons, puisque il doit se traduire par une croissance exponentielle du taux de *quenching* et non un 'affaissement' comme dans notre cas.

<sup>247</sup> B. Valeur, *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*, 2001.

Une autre déviation de la linéarité peut être interprétée par la combinaison de deux mécanismes de *quenching* : un *quenching* statique, caractérisé par une constante  $K_S$  et un *quenching* dynamique de collision, caractérisé par une constante  $K_C$ . L'équation de Stern-Volmer devient alors :

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_S[Q]).(1 + K_C [Q])$$

Gole *et al.* ont par exemple observé cette déviation dans le cas d'un dicarboxylate de Zn poreux construit avec un ligand possédant un benzène pendant<sup>248</sup> (voir Figure 197a, b et c). La fluorescence de celui-ci est éteinte par un ajout croissant de 4-nitrotoluène et de trinitrotoluène à la solution (voir Figure 197d). Le tracé de Stern-Volmer dévie de la linéarité pour adopter un profil parabolique. L'auteur modélise ce comportement en associant au phénomène deux constantes de Stern-Volmer,  $K_C$  et  $K_S$ . Toutefois, ce profil parabolique ne correspond pas non plus avec celui de nos courbes  $I_0/I = f([Q])$ .

Cela pourrait être expliqué par une saturation de la structure en molécule *quencher*, ou un blocage des pores par la présence de la molécule dans la structure. En effet, dans le cas de la phase 2 par exemple, la fluorescence résiduelle (57 % pour l'expérience faite dans le DMA et 50 % pour celle faite dans l'eau) indique que toutes les fluorophores n'ont pas été atteints par la DMA.

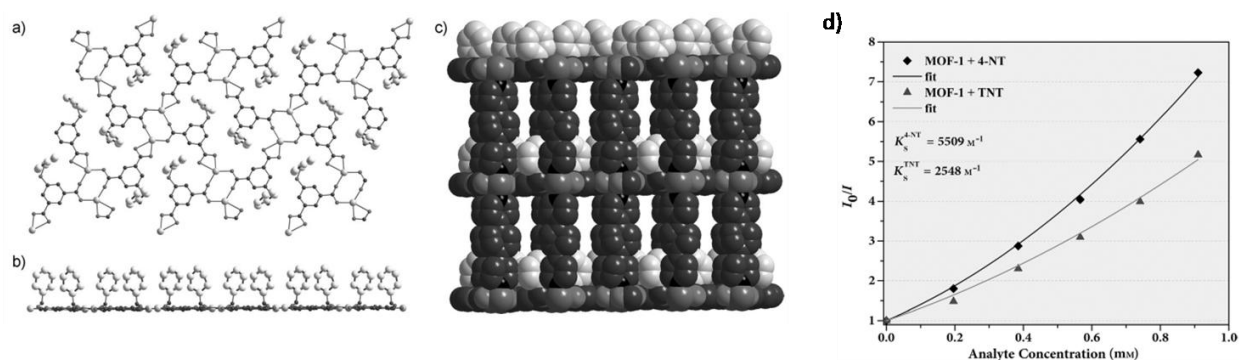


Figure 197 : a) Plans des carboxylates de zinc du MOF Zn(5-(Benzyloxy)isophthalate)[1,4-di(pyridin-4-yl)benzene] b) fonction benzène pointant dans les canaux c) Structure 3D construite sur la jonction des plans par le ligand bipyridine d) Quenching de la fluorescence du MOF par ajout de 4-nitrotoluène et trinitrotoluène. Extrait de Gole *et al.*<sup>248</sup>

Enfin, Tachikawa *et al.* ont étudié l'extinction de la fluorescence d'un carboxylate de zinc, le MOF-5 (Figure 198 – gauche) par des dérivées du thioanisole<sup>249</sup>. L'origine de ce *quenching*, déjà observé sur des nanoparticules de ZnO<sup>250</sup> est un mécanisme de transfert de charge photo-induit. Lorsque cette extinction est induite par l'ajout de thioanisole, le tracé de Stern-Volmer associé est bien linéaire et il est possible de définir une constante de Stern-Volmer pour cette expérience (Figure 198 – en haut à droite). Lorsque l'extinction est induite par un thioanisole substitué en *para* par une fonction acide acétique, il y a bien une nouvelle fois extinction de la fluorescence mais le tracé de Stern-Volmer associé dévie de la linéarité, et la courbe s'affaisse aux hautes concentrations (Figure 198 – en bas à droite)

<sup>248</sup> B. Gole, A. K. Bar, P. S. Mukherjee, *Chem. - Eur. J.* **2014**, 20, 2276–2291.

<sup>249</sup> T. Tachikawa, J. R. Choi, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14090–14101.



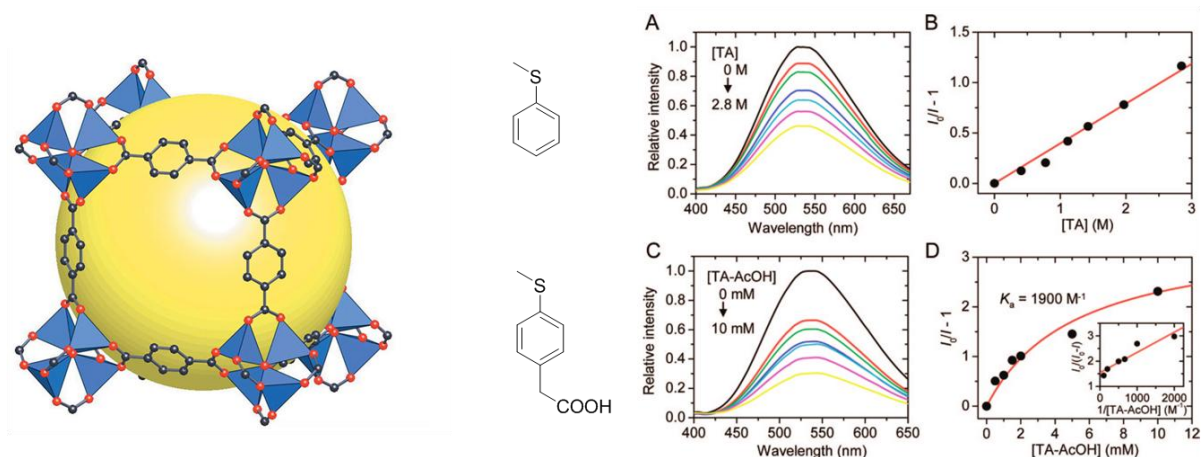
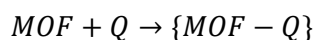


Figure 198 : A gauche : structure du MOF-5. A droite : Extinction de la fluorescence et tracés de Stern-Volmer associé par ajout de thioanisole (en haut) et de d'acide thioanisole acétique (en bas). Extrait de Tachikawa et al.<sup>249</sup>

Les auteurs invoquent alors un modèle utilisé sur des expériences précédentes effectuées sur des nanoparticules de ZnO<sup>250</sup>, lui-même construit à partir d'études photophysiques d'une photosensibilisation de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> par des dérivés de la chlorophylle<sup>251</sup>. Les auteurs définissent alors deux populations de fluorophores distinctes : le MOF libre de tout adsorbant, caractérisé par un rendement quantique  $\phi_0$  et le couple {MOF-Q} où le *quencher* est localement adsorbé à la surface du MOF, caractérisé par un rendement quantique  $\phi_0'$ . L'équation d'adsorption :



est caractérisée par une constante d'association K<sub>a</sub> telle que

$$K_a = \frac{[\{MOF - Q\}]}{[Q] \cdot [MOF]}$$

Le rendement quantique du système total peut être calculé par la somme des deux rendements quantiques  $\phi_0'$  et  $\phi_0$ , pondérés par le coefficient de partage  $\alpha$  entre les deux populations :

$$\phi = (1 - \alpha)\phi_0 + \alpha\phi_0'$$

Soit, en injectant la constante K<sub>a</sub> et en réajustant l'équation :

$$\frac{1}{(\phi_0 - \phi)} = \frac{1}{(\phi_0 - \phi_0')} + \frac{1}{K_a(\phi_0 - \phi_0')[Q]}$$

et en convertissant en intensité de fluorescence (possible car c'est un mécanisme photo-induit donc la quantité de photons absorbés reste la même):

$$\frac{I_0}{(I_0 - I)} = \frac{I_0}{(I_0 - I_0')} + \frac{I_0}{K_a(I_0 - I_0')[Q]}$$

<sup>250</sup> P. V. Kamat, B. Patrick, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6829–6834.

<sup>251</sup> P. V. Kamat, J. P. Chauvet, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1389–1394.

Il y donc une relation de linéarité entre  $I_0/(I_0-I)$  et l'inverse de la concentration en *quencher* et la constante d'association peut être déduite grâce à la pente et l'ordonnée à l'origine.

Lorsque les résultats des expériences de *quenching* par du DMA réalisées sur la suspension d'UiO-67 dopé et de MIL-140C dopé dans l'eau sont réévalués à la lumière de ce modèle, les tracés semblent beaucoup plus linéaires que dans le cas d'un tracé fondé sur un modèle de Stern-Volmer classique. (Figure 199 a vs b pour l'UiO-67 et c vs d pour le MIL-140C).

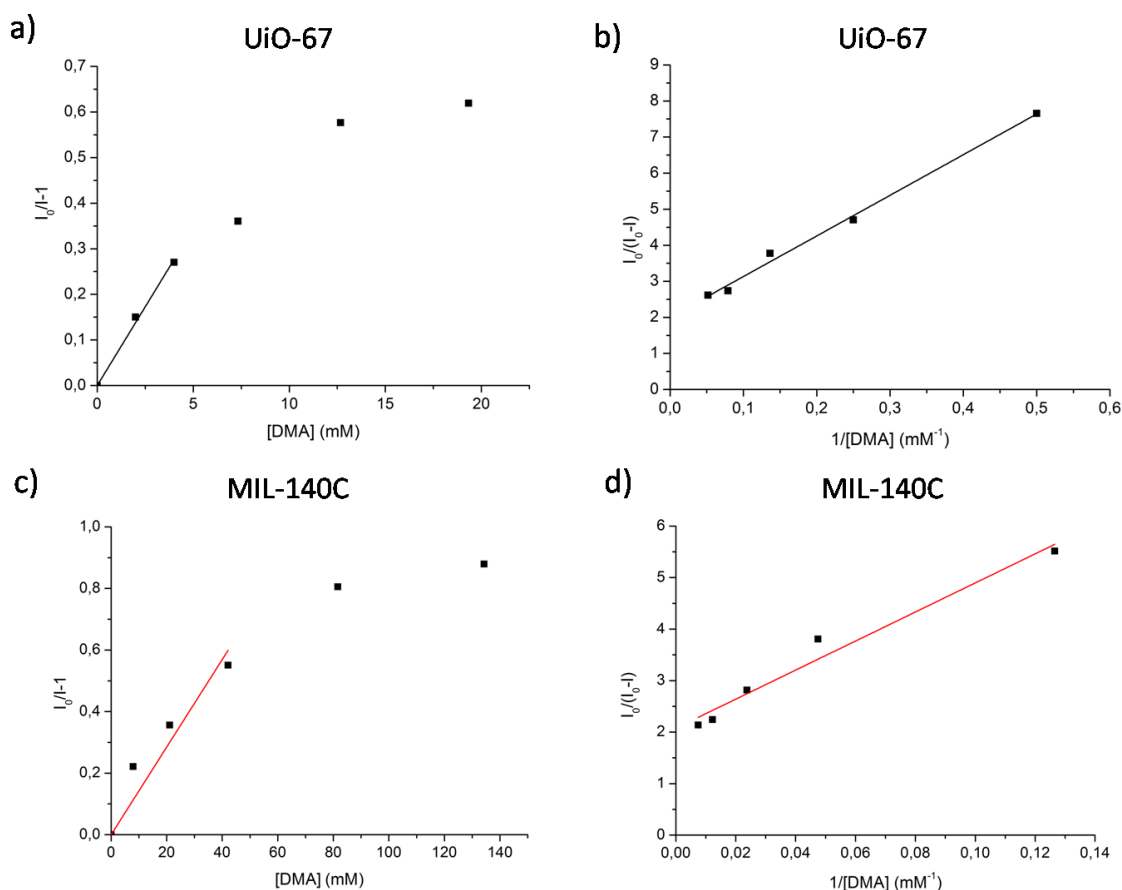


Figure 199 : Tracés correspondant à l'extinction de la fluorescence par ajout de DMA dans l'eau a)  $I_0/I_0-I$  en fonction de  $[DMA]$  pour l'UiO-67 b)  $I_0/I_0-I$  en fonction de  $1/[DMA]$  pour l'UiO-67 c)  $I_0/I_0-I$  en fonction de  $[DMA]$  pour le MIL-140C d)  $I_0/I_0-I$  en fonction de  $1/[DMA]$  pour le MIL-140C.

De même, lorsque ce tracé est effectué pour les expériences de *quenching* de la phase 2 effectuées dans le DMF, on remarque effectivement qu'il peut être modélisé par une fonction affine (Figure 200-a), exception faite du premier point (correspondant à la plus haute concentration et donc à la saturation du système). On peut alors en tirer une constante d'association de  $18,1 \text{ L.mol}^{-1}$ . A l'inverse, le tracé correspondant à l'expérience effectuée dans l'eau (Figure 200-b) dévie très rapidement de la linéarité. L'expérience manque sans doute de points (concentrations) intermédiaires et les intensités mesurées correspondent sans doute déjà à un régime "saturé".

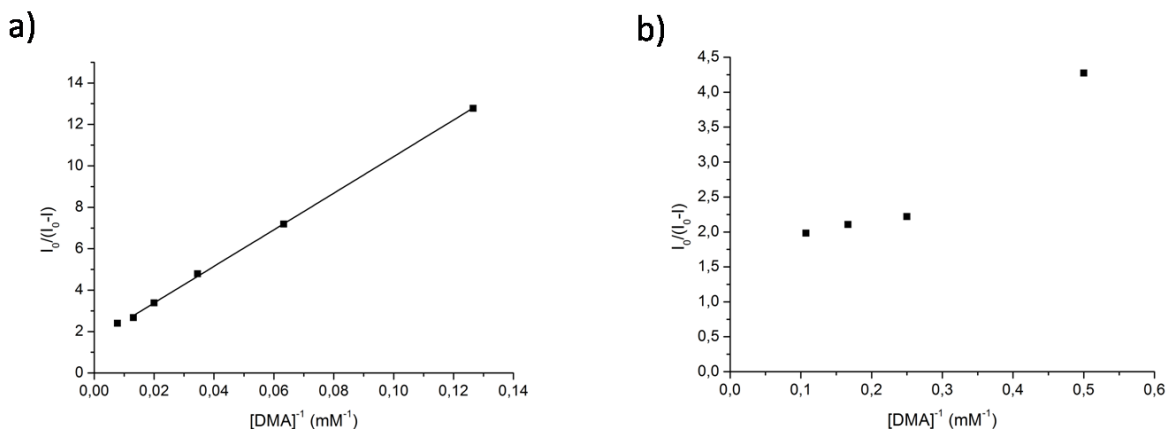


Figure 200 :  $I_0/(I_0-I)$  en fonction de  $1/[DMA]$  pour la phase 2 a) dans le DMF b) dans l'eau.

Au-delà de ces modèles, les tracés de Stern-Volmer rappellent aussi la forme d'une isotherme d'adsorption par un solide poreux en phase liquide. Les résultats obtenus, notamment les différences de sensibilité en fonction du solvant laissent penser que l'adsorption du *quencher* au sein du solide est le mécanisme gouvernant nos expériences.

- Comparaison des performances

Lorsqu'on cherche à comparer les MOFs dopés entre eux, par exemple pour la détection de la DMA, deux paramètres semblent être pertinents. La constante de Stern-Volmer, même si nous avons vu qu'elle ne renseigne que sur le comportement à faible concentration et ne rend pas compte de l'intégralité de l'expérience de *quenching*, permet de jauger de la sensibilité du système. Nous avons vu aussi que certains systèmes présentaient un seuil de saturation, c'est-à-dire une concentration à partir de laquelle plus aucune modification de l'intensité de fluorescence n'était observée. Le Tableau 29 résume tout ces paramètres pour les MOFs dopés étudiés.

Tableau 29 : Constantes de Stern-Volmer et concentrations de saturation pour le quenching de la fluorescence des MOFs dopés par la DMA.  $C_M = 0.23 \text{ g.L}^{-1}$  pour l'UiO-67, le MIL-140C et la phase 2.  $C_m = 0,78 \text{ g.L}^{-1}$  pour le MIL-53.

	solvant organique (DMF ou EtOH)	eau ou mélange (eau : solvant organique)
UiO-67	-	$K_{SV} = 70 \text{ L.mol}^{-1}$ saturation : 15 mM
MIL-140C	$K_{SV} = 270 \text{ L.mol}^{-1}$ saturation : 1,5 mM	$K_{SV} = 14 \text{ L.mol}^{-1}$ saturation : 100 mM
Phase2	$K_{SV} = 8,7 \text{ L.mol}^{-1}$ saturation : 100 mM	$K_{SV} = 194 \text{ L.mol}^{-1}$ saturation : 10 mM
MIL-53(PDac)_humide	$K_{SV} = 399 \text{ L.mol}^{-1}$ saturation : non	-
MIL-53(PDac)_sec	$K_{SV} = 486 \text{ L.mol}^{-1}$ saturation : non	$K_{SV} = 3400 \text{ L.mol}^{-1}$ saturation : non

En comparant à la constante de Stern-Volmer associée au *quenching* de la fluorescence de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz seule en solution (637 L.mol<sup>-1</sup>), peu de systèmes sont plus sensibles. Seul le MIL-53(PDac) dopé dans l'eau montre une constante de Stern-Volmer largement supérieure. Le MIL-140C dans l'éthanol (en poussant l'adsorption par chauffage), le MIL-53(PDac) dans l'éthanol et la phase 2 dans l'eau ont des sensibilités du même ordre de grandeur. Les autres systèmes ont des sensibilités très inférieures, voire nulle. Dans tous les cas, la constante de Stern-Volmer ne dépend pas uniquement du MOF, mais aussi du solvant de lequel est menée l'expérience (DMF, EtOH ou eau).

Ensuite, le phénomène de saturation que l'on rencontre dans certains MOFs ne se rencontre pas dans d'autres, comme le MIL-53(PDac). La concentration à laquelle ce phénomène intervient dépend du MOF considéré (MIL-140C vs UiO-67 dans l'eau : 100 mM vs 15 mM) et du solvant dans lequel l'expérience est menée (MIL-140C dans l'éthanol vs MIL-140C dans l'eau : 1,5 mM vs 100 mM).

Ces deux phénomènes peuvent être a priori être reliés au processus d'adsorption mis en jeu.

Ainsi, Van de Voorde *et al.*, qui ont étudié l'adsorption des dérivés de phénols par le MIL-140C en phase aqueuse<sup>252</sup>, ont montré que la forme des isothermes d'adsorption ('pente' à l'origine et quantité maximale adsorbée) dépend de la nature du soluté.

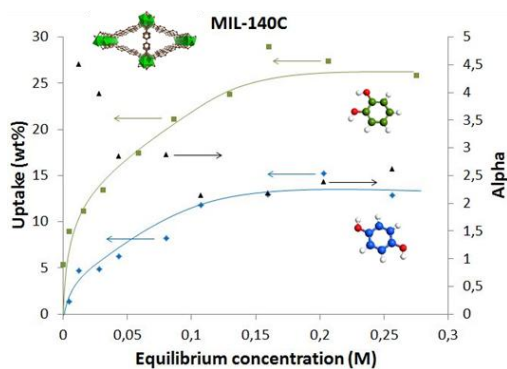


Figure 201 : Isotherme d'adsorption de l'hydroquinone (en bleu) et du catéchol (en vert) dans le MIL-140C dans l'eau. Extrait de Van de Voorde *et al.*<sup>252</sup>

En phase liquide, la quantité adsorbée d'un composé dissous (dans notre cas le *quencher*) dépend donc des énergies d'interaction relatives solvant-MOF, solvant-*quencher* et MOF-*quencher*, le solvant et le *quencher* entrant en compétition pour être adsorbé. En considérant que le taux de *quenching* est lié à la quantité de *quencher* adsorbés (hypothèse raisonnable, sans aller plus loin dans le lien mathématique), on peut se représenter les tracés de Stern-Volmer comme des isothermes d'adsorption. Ainsi, si on considère un couple MOF-*quencher* donné, l'utilisation d'un 'bon' solvant pour le *quencher* et le MOF conduira à une adsorption faible (courbe noire sur la Figure 202) et une absence de saturation (au moins jusqu'à une certaine concentration), alors qu'un 'mauvais' solvant conduira à une adsorption et une saturation (courbe rouge) dès les faibles concentrations. C'est par exemple le cas de la paire MIL-53(PDac)<sub>sec</sub>-DMA dans l'éthanol et l'eau. A *quencher* et solvant fixé, on peut faire le

<sup>252</sup> B. Van de Voorde, D. Damasceno Borges, F. Vermoortele, R. Wouters, B. Bozbiyik, J. Denayer, F. Taulelle, C. Martineau, C. Serre, G. Maurin, D. De Vos, *ChemSusChem* **2015**, 8, 3159–3166.

même raisonnement pour comparer deux MOFs, celui dans lequel l'adsorption du *quencher* est favorisée (interaction MOF-*quencher* forte) présentera une isotherme semblable à la noire et celle dans lequel l'adsorption est défavorisée (interaction MOF-*quencher* faible ou gêne stérique) une isotherme semblable à la rouge. Ce pourrait être le cas de la détection du DMA dans l'eau par l'UiO-67 et le MIL-140C.

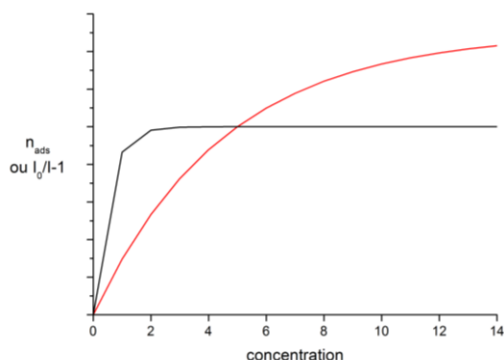


Figure 202: Deux modèles d'isothermes pouvant représenter l'adsorption du *quencher* dans le MOF.

La quantité adsorbée à saturation (ou dans le cas du tracé de Stern Volmer le taux maximal d'extinction de fluorescence) dépendrait alors du volume poreux disponible dans le matériau et de la présence éventuelle de co-adsorbat (ici le solvant). Des mesures d'isothermes d'adsorption seraient donc à envisager pour vérifier ces hypothèses.

## 5-6- Reconcentration dans l'eau

Dans la majorité des cas, les expériences menées dans l'eau ont permis d'obtenir des sensibilités supérieures à celles mesurées dans les solvants organiques, en accord avec l'hypothèse d'une adsorption de la molécule au sein de la structure où l'extinction de la fluorescence a lieu. En effet, les MOF sont des structures plutôt hydrophobes et la DMA va pénétrer préférentiellement la structure lorsqu'elle est dans un mauvais solvant (l'eau) que dans un meilleur (EtOH ou DMF). Dans certains cas, la sensibilité devient supérieure à la tétrazine seule en solution. Par exemple, l'expérience de *quenching* par la DMA réalisée sur le MIL-53(PDac) dans l'eau montre une constante de Stern-Volmer de 3400 mol.L<sup>-1</sup>. En prenant en compte le temps de vie moyen de la tétrazine au sein de cette structure (30 ns), la constante de *quenching*  $k_q$  associée (défini par  $k_q = K_{SV}/\tau_0$ ) est de  $1,1 \cdot 10^{11} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est supérieur à la limite de diffusion dans le cas de molécules seules en solution. Cela montre à nouveau que le mécanisme sous-jacent n'est plus un *quenching* dynamique mais une adsorption dans le solide suivi d'un *quenching* statique.

Afin de se convaincre visuellement de l'effet de reconcentration dans l'eau avec une molécule colorée, des solutions de I<sub>2</sub> dans l'eau et dans le DMF ont été préparées. Dans chacune d'entre elles a été dispersée la phase 2 dopée et le mélange a été centrifugé. Dans le cas du DMF (Figure 203a), une très légère décoloration de la solution est observée, sans pour autant que la couleur rose du MOF dopé ne soit vraiment altérée. Dans le cas de l'eau (Figure 203b), une claire décoloration du surnageant est

observée, accompagnée d'une coloration brune/orange du MOF dopé. La molécule de diiode est certes particulièrement apolaire, par rapport au DMA, mais cette simple expérience permet de bien voir comment le MOF poreux, plutôt apolaire est capable d'adsorber des molécules en son sein lorsque le solvant est un 'mauvais' solvant pour celles-ci et pour le MOF. La structure de la phase 2 n'étant pas connue, on ne peut exclure dans ce cas une réaction chimique entre le I<sub>2</sub> et le MOF.

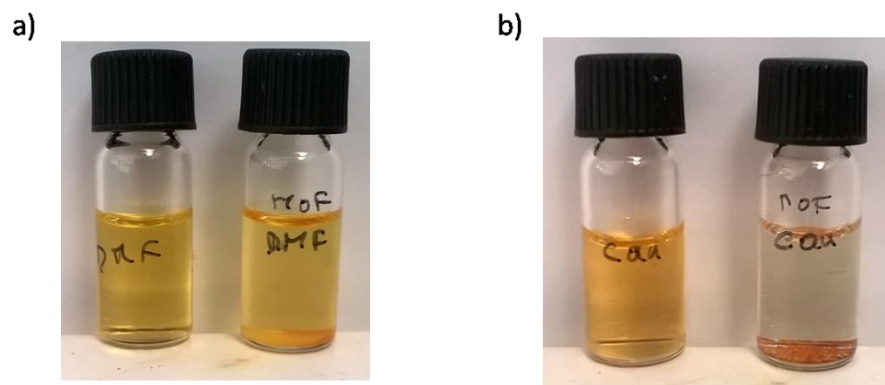


Figure 203 : a) Solution de I<sub>2</sub> dans le DMF sans et avec la phase 2 dopée. b) idem dans l'eau sans et avec la phase 2 dopée.

Lorsque la même expérience est effectuée sur une suspension de MIL-140C dopé dans l'eau, il n'est pas possible de détecter une décoloration aussi marquée que la phase 2 dans les mêmes conditions, même s'il est possible d'observer une légère coloration du MOF en orange. Ceci est cohérent avec les performances de détection de la DMA par le MIL-140C dopé dans l'eau, moins efficace que la phase 2.

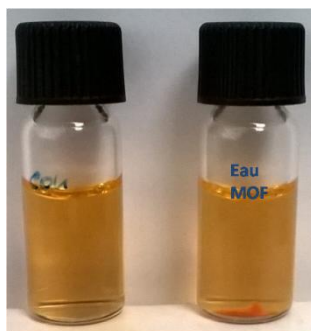


Figure 204 : Solution de I<sub>2</sub> dans l'eau sans et avec le MIL-140C dopé.

Tout comme pour la phase 2, cette plus grande sensibilité dans l'eau du MOF peut être attribuée à une adsorption du *quencher* plus efficace au sein du MOF de la molécule. Cela explique aussi pourquoi le tracé de Stern-Volmer reste linéaire lorsque l'expérience est faite dans l'éthanol, où on n'atteint pas la saturation de la structure, tandis que le tracé lié à l'expérience dans l'eau traduit une diminution de l'efficacité de *quenching*. Le fait que la présence du MIL-140C décolore moins la solution que la phase 2 pourrait s'expliquer par un volume poreux plus faible ou à un blocage des canaux à l'entrée qui empêche l'adsorption en grande quantité.

## Conclusion

Le travail de ce chapitre étend les résultats intéressants obtenus précédemment avec la tétrazine H<sub>2</sub>STz en passant à une tétrazine plus efficace, H<sub>2</sub>OTz, quant à la détection de polluants par extinction de la fluorescence au contact de molécules riches en électron. En effet, les meilleures propriétés photophysiques de cette tétrazine 'oxygénée' comparées à son homologue 'soufrée' – meilleur rendement quantique et temps de vie de fluorescence plus long – la rendent plus réactive au transfert d'électron photo-induit et donc plus sensible à ces entités.

La stratégie adoptée pour obtenir un MOF contenant cette tétrazine a toutefois été différente. Elle a consisté à l'incorporer dans un MOF, intéressant du point de vue de la stabilité et de la porosité, mais inactif du point de vue de la luminescence ou de la détection, à travers une synthèse à ligands mixtes. Cette méthode a été appliquée à cinq MOFs, deux connus – le MIL-140C et l'UiO-67 – et trois dont la structure n'a pas encore été déterminée – les phases 1 et 2 et le MIL-53(PDac). Cette incorporation s'est effectuée par deux voies, soit pendant la synthèse et la croissance cristalline de la phase-hôte, en ajoutant les deux ligands au mélange réactionnel, soit par une voie post-synthèse en échangeant une partie des ligands non-fonctionnels une fois le MOF inerte déjà synthétisé. La première voie a été systématiquement privilégiée car nous avons supposé l'homogénéité des solides obtenus plus facile à assurer que par la deuxième voie. Dans tous les cas, des solides contenant la tétrazine ont été obtenus avec des taux d'incorporation pouvant être important (jusqu'à 15% des ligands présents dans la structure), et ce sans altérer la cristallinité du solide obtenu. Les solides qui étaient poreux initialement le restent, même si une diminution de la surface spécifique est à noter pour certains d'entre eux. Toutes les caractérisations (ATG, IR, <sup>1</sup>H) permettent de prouver la présence de la tétrazine dans les échantillons mais peu permettent de préciser où elle se situe exactement : dans la phase à doper ou dans une autre phase amorphe. Seuls les clichés MEB (qui montrent des échantillons homogènes) et la fluorescence résolue en temps (qui permet au moins de prouver un environnement différents entre la tétrazine au sein de l'UiO-67, du MIL-140C et de la Phase 2 par exemple) tendent à prouver qu'au moins une partie des tétrazines est présente au sein de la structure.

Les expériences de *quenching* de la fluorescence de la tétrazine par des amines aromatiques montrent des résultats intéressants qui avaient déjà été rencontrés dans le cas du MIL-161. La stabilité des MOFs dopés dans l'eau permet d'effectuer toutes les expériences dans ce solvant ce qui à l'avantage d'être un environnement vraisemblable d'utilisation. De plus, tous les solides se sont montrés plus sensibles dans l'eau que dans d'autres solvants, organiques. Ceci peut être expliqué par l'environnement plutôt hydrophobe du MOF qui fournit donc une structure dans laquelle le polluant peut être adsorbé plus fortement. Donc, dans les solvants *a priori* d'intérêt (comme l'eau), la détection est bonne, parfois meilleure que le ligand seul en solution. De plus, il permet de discriminer par la taille les polluants, et de ne détecter que les plus petits d'entre eux. Enfin, l'utilisation d'une plateforme hétérogène pour la détection plutôt que d'effectuer l'expérience en milieu homogène offre l'avantage de pouvoir réutiliser le solide plusieurs fois. Cette propriété de recyclabilité n'a toutefois pas été évaluée ici sur le plan expérimental.

## Chapitre 4

---

Synthèse et propriétés de nouveaux  
solides hybrides à base de terre rares et  
de tétrazine H<sub>2</sub>OTz





## **Chapitre 4 : Synthèse et propriétés de nouveaux solides hybrides à base de terre rares et de tétrazine H<sub>2</sub>OTz**

Ce chapitre traitera de la synthèse de nouveaux solides hybrides à base du ligand H<sub>2</sub>OTz utilisé précédemment et de terres rares. Il débutera par des rappels sur la chimie de coordination des terres rares et leurs propriétés, puis décrira brièvement les MOFs à base de lanthanides et leurs applications. Ensuite seront présentés les résultats obtenus où la tétrazine H<sub>2</sub>OTz a été utilisée comme ligand. Plusieurs phases cristallines ont été isolées et la structure de certaines d'entre elles résolue. Il est ainsi possibles, à partir de structures variées, de tenter d'établir des relations structure-propriétés, plus particulièrement optiques. Les propriétés photophysiques de chaque solide ont donc été étudiées et sont décrites en fin de chapitre.

## 1- Chimie de coordination des ions lanthanides

Cette partie a pour but d'exposer brièvement quelques éléments de la chimie de coordination des ions lanthanides. Elle évoquera entre autres la variété de la géométrie des sphères de coordination, les propriétés spectroscopiques de ces complexes et leur modulation pour des applications en détection ainsi que l'extension de cette chimie à la synthèse de composés étendus (MOFs).

### 1-1- Structure électronique des ions lanthanides et géométrie des complexes

Les lanthanides se situent dans la sixième ligne du tableau périodique. La série se compose des quinze éléments dont la couche 4f est progressivement remplie. La structure électronique des atomes peut alors s'écrire sous la forme générale  $[\text{Xe}]4f^n5d^m6s^2$ , avec n variant de 0 à 14 et m entre 0 et 1. A l'inverse des métaux de transition, l'oxydation des terres rares est peu sensible à la règle de Hund, qui favorise les couches de valence vides, semi-pleines ou pleines. Quel que soit l'élément, le cation le plus stable sera celui avec une valence de trois, même si des valences de deux ou de quatre peuvent être observées pour certains éléments de la série (voir [Tableau 30](#)).

Les calculs montrent que, bien qu'étant la couche de valence, la couche 4f est plus proche du noyau que les couches pleines 5s et 5p. La couche 4f est donc isolée de l'environnement extérieur par ces deux couches inertes et protectrices. Cette isolation explique les spectres d'émission de luminescence des ions lanthanides (voir plus loin), fins et peu modulables. Les ions lanthanides  $\text{Ln}^{3+}$  ont donc une symétrie essentiellement sphérique, assez similaire à celles des ions alcalins ou alcalino-terreux. La nature des interactions complexantes est plutôt ionique. La géométrie de la sphère de coordination est donc peu dictée par des contraintes liées à la géométrie des orbitales mais essentiellement par des considérations d'ordre stériques. De plus, les rayons ioniques des ions  $\text{Ln}^{3+}$  sont particulièrement élevés (voir tableau ci-dessous).

*Tableau 30 : Propriétés électroniques des ions lanthanides et rayons atomiques selon la coordinance. Extrait de Marchal.<sup>253</sup>*

	Valences observées des ions $\text{Ln}^{n+}$	Configuration électronique de $\text{Ln}^{3+}$	Rayon ionique de $\text{Ln}^{3+}$ en coordinance 6 (Å)	Rayon ionique de $\text{Ln}^{3+}$ en coordinance 9 (Å)
Lanthane / Ln	3+	$[\text{Xe}]4f^0$	1,03	1,22
Cérium / Ce	3+, 4+	$[\text{Xe}]4f^1$	1,01	1,20
Praséodyme / Pr	3+, 4+	$[\text{Xe}]4f^2$	0,99	1,18
Néodyme / Nd	3+	$[\text{Xe}]4f^3$	0,98	1,16
Prométhium / Pm	3+	$[\text{Xe}]4f^4$	0,97	1,14
Samarium / Sm	2+, 3+	$[\text{Xe}]4f^5$	0,96	1,13
Europium / Eu	2+, 3+	$[\text{Xe}]4f^6$	0,95	1,12
Gadolinium / Gd	3+	$[\text{Xe}]4f^7$	0,94	1,11
Terbium / Tb	3+, 4+	$[\text{Xe}]4f^8$	0,92	1,10

<sup>253</sup> Thèse Claire Marchal, Université J. Fourier, Grenoble, 2008

Dysprosium / Dy	3+	[Xe]4f <sup>9</sup>	0,91	1,08
Holmium / Ho	3+	[Xe]4f <sup>10</sup>	0,90	1,07
Erbium / Er	3+	[Xe]4f <sup>11</sup>	0,89	1,06
Thulium / Tm	2+, 3+	[Xe]4f <sup>12</sup>	0,88	1,05
Ytterbium / Yb	2+, 3+	[Xe]4f <sup>13</sup>	0,87	1,04
Lutécium / Lu	3+	[Xe]4f <sup>14</sup>	0,86	1,03

Ainsi, ces deux particularités (symétrie sphérique et rayon ionique important) autorisent les ions lanthanides à adopter des degrés de coordination très variables et pouvant être particulièrement élevés, allant de 3 à 12 (même si le nombre de coordination le plus courant varie de 6 à 10) (voir [Figure 205](#)).

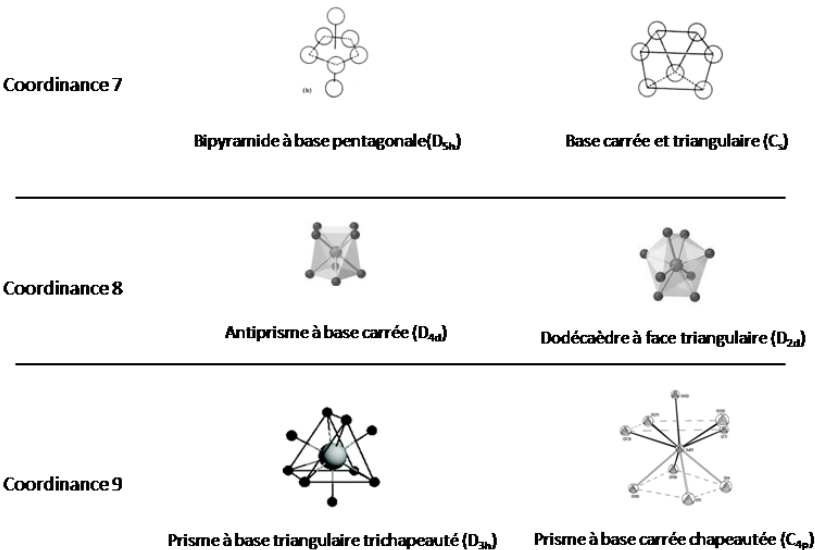


Figure 205 : Exemples de quelques formes des spères de coordination des ions lanthanides, à divers degrés de coordination.

En milieu aqueux, les ions lanthanides du début de la série (de La à Nd) se coordinent préférentiellement à neuf molécules d'eau, contre huit pour les ions de la seconde partie (de Tb à Lu). Ceci s'explique par la contraction du rayon ionique lorsque Z augmente (voir [Tableau 30](#)) et ce à cause du faible écrantage des charges nucléaires par les électrons de la couche f.

Les ions lanthanides sont classés comme des acides durs selon la classification de Pearson. Si tous les atomes électro-donneurs peuvent former des liaisons de coordination avec les ions lanthanides, ceux-ci formeront des complexes plus stables avec les atomes durs (O, halogènes) plutôt que les atomes plus mous (P, N). Les cations vont ainsi être particulièrement enclins à former des complexes avec des donneurs durs anioniques comme les carboxylates ou les phosphonates.

Pour avoir des complexes stables, la coordinance importante que peut accepter l'ion lanthanide ainsi que la labilité des liaisons ioniques représentent un problème, car de nombreuses molécules, comme l'eau, peuvent compléter la sphère de coordination ou entrer en compétition avec le ligand. Pour

des utilisations en milieux aqueux, les chimistes ont utilisé des ligands polydentates (edta ou dota par exemple, voir Figure 206) pour bénéficier de l'effet chélatant et compenser la déshydratation de l'ion lanthanide, enthalpiquement défavorable.

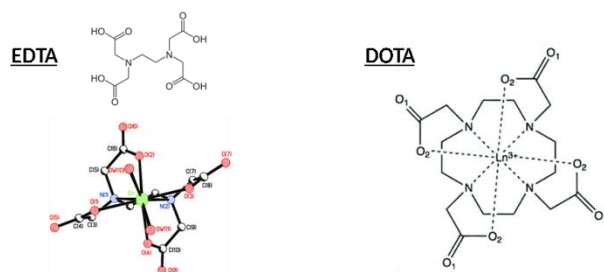


Figure 206 : Deux ligands régulièrement utilisés dans la chimie des complexes de lanthanides. A gauche, l'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA). A droite : l'acide 1,4,,7,10-tétrazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique (DOTA).

## 1-2- Propriétés spectroscopiques et sensibilisation par l'effet antenne du ligand

Les règles de sélection dipolaire interdisent les transitions entre les niveaux 4f (symétrie). Le couplage vibrationnel qui habituellement permet de surpasser ces interdictions est particulièrement peu efficace avec les électrons 4f. En effet, l'influence de l'environnement extérieur est très faible du fait de l'effet bouclier des orbitales 5s et 5p. Les coefficients d'absorption liés aux transitions intrinsèques aux ions lanthanides sont donc faibles.

La luminescence (fluorescence ou phosphorescence) des ions lanthanides résulte aussi de désexcitations à travers des transitions f-f. L'effet bouclier entraîne des pics d'émission très fins (car non affectés par l'élargissement inhomogène, lié aux fluctuations de la sphère de solvation) et dont les longueurs d'onde sont fixes pour un ion donné (voir Figure 207). Ainsi, l'ion europium émettra toujours dans le rouge, avec entre autres un pic à 620 nm. D'autres ions émettent dans la gamme du visible (Sm, Tb, Dy), dans le proche infrarouge (Pr, Nd, Er) ou dans l'ultraviolet (Gd).

La sensibilisation de la luminescence des ions lanthanides permet d'augmenter la brillance du complexe correspondant. Cela passe par la complexation des cations par des ligands possédant des bonnes propriétés d'absorption, suivi d'un transfert d'énergie au lanthanide qui peut alors se désexciter par luminescence (voir Figure 207). Ces ligands sont par exemple à base de bipyridine, terpyridine, quinoline, des groupes phényle, naphthyle ou triphénylène fonctionnalisés, voire des complexes de ruthénium ou d'iridium.

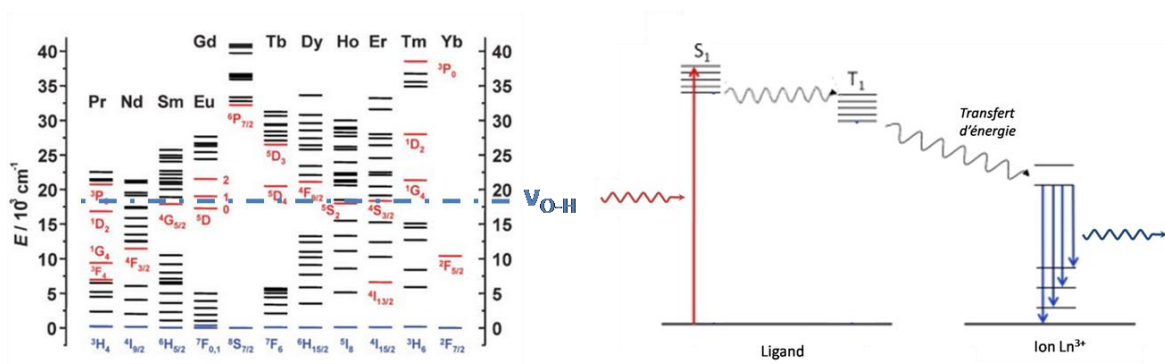


Figure 207 : En haut à gauche : Niveaux énergétiques des ions lanthanides avec en rouge les niveaux émissifs et en pointillés bleus la fréquence de vibration de la liaison O-H. En haut à droite : Schéma énergétique du principe de sensibilisation d'un lanthanide par le ligand. En bas : Caractéristiques de la luminescence des ions lanthanides. Extrait de Bünzli et al.<sup>256</sup>

Ces propriétés de luminescence sont utilisées principalement pour trois applications : l'éclairage (laser Nd-YAG, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>III</sup> utilisé dans les tubes fluorescents), l'imagerie biomédicale<sup>254</sup> et la détection<sup>255</sup> (immuno-essais, pH...).

### 1-3- Utilisation des complexes de lanthanides pour la détection

La longueur d'onde d'émission des lanthanides étant fixe, la détection d'espèces à travers la luminescence des complexes de lanthanides passera uniquement par une variation de l'intensité ou du temps de vie.

Trois mécanismes sont à l'œuvre pour venir perturber la luminescence d'un complexe de lanthanide, ceci permettant de les utiliser comme capteurs moléculaires ou ioniques. La sphère de coordination du lanthanide peut être directement modifiée ou l'analyte peut interagir avec une fonction pendante du ligand, ce qui peut soit sensibiliser directement le lanthanide soit venir perturber la sensibilisation de celui-ci par le ligand<sup>256</sup> (voir Figure 208).

<sup>254</sup> A. J. Amoroso, S. J. A. Pope, *Chem Soc Rev* **2015**, 44, 4723-4742.

<sup>255</sup> J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2729-2755.

<sup>256</sup> J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 1048.

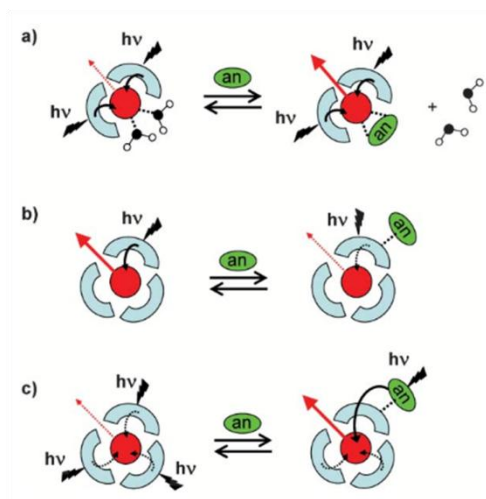


Figure 208 : Mécanismes de détection par modification de la luminescence d'un complexe de lanthanide. a) Insertion de l'analyte dans la sphère de coordination. b) Interaction de l'analyte avec un ligand et perturbation de la sensibilisation. c) Interaction de l'analyte avec un ligand et sensibilisation directe de l'ion par l'analyte. Extrait de Bünzli et al.<sup>256</sup>

Par exemple, Aime *et al.* ont synthétisé un complexe odta/Eu où la sphère de coordination du cation est occupée par deux molécules d'eau<sup>257</sup>. En présence d'hydrogénocarbonate, et dans la gamme de pH de prédominance de celui-ci, les molécules d'eau sont éliminées de la sphère de coordination au profit de la complexation chélatante du carbonate. La fluorescence de l'euprium qui était auparavant éteinte *via* les vibrations  $\nu(\text{O-H})$  de l'eau, est alors rétablie (Figure 209).

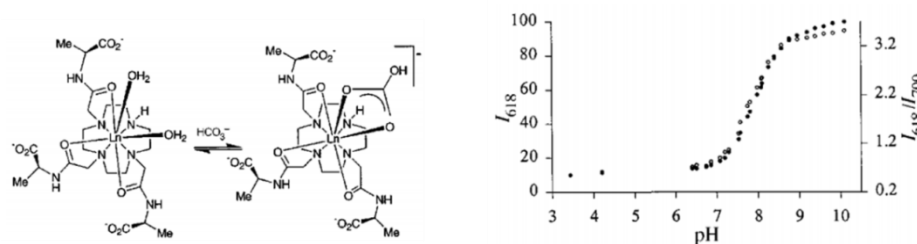


Figure 209 : Complexe d'euprium comportant deux molécules d'eau labiles qui peuvent être substituées par un carbonate qui réactive alors la luminescence de l'ion Eu. Extrait de Aime et al.<sup>257</sup>.

Le mécanisme de détection est différent dans le complexe synthétisé par Gunnlaugsson *et al.* : un cyclène d'euprium substitué par une phénantroline<sup>258</sup>. Cette dernière agit comme une antenne pour la luminescence de l'euprium mais peut aussi complexer des ions cuivre présents en solution. Les transitions 3d du cuivre viennent alors annihiler l'état excité de la phénantroline qui ne peut plus jouer son rôle d'antenne pour l'euprium dont la luminescence est alors éteinte (Figure 210). A l'inverse, Mortellaro *et al.* ont synthétisé un complexe DTPAC/Tb (DTPAC : acide diéthylènetriaminepentaacétique) substitué par une cyclodextrine<sup>259</sup> (Figure 210). La cyclodextrine peut former un complexe

<sup>257</sup> S. Aime, A. Barge, M. Botta, J. A. Howard, R. Katakya, M. P. Lowe, J. M. Moloney, D. Parker, A. S. de Sousa, *Chem. Commun.* **1999**, 1047–1048.

<sup>258</sup> T. Gunnlaugsson, J. P. Leonard, K. S. Chahal, A. J. Harte, *Chem. Commun.* **2004**, 782.

<sup>259</sup> M. A. Mortellaro, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7414–7415.

supramoléculaire avec des molécules aromatiques, qui vont alors sensibiliser le métal par transfert d'énergie.

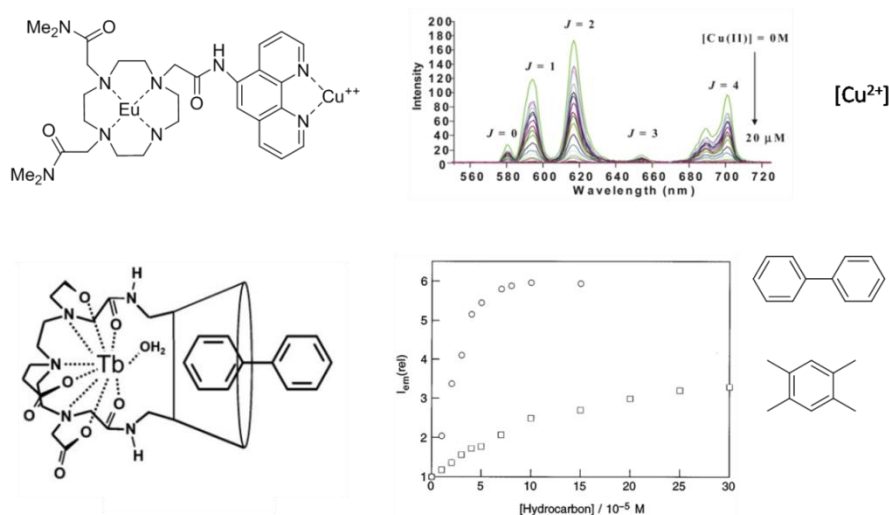


Figure 210 : En haut : Complexe d'euprium fonctionnalisé par une phénantroline libre pouvant complexer des ions cuivre, où la sensibilisation de l'Eu est alors perturbée. Extrait de Gunlaugson et al.<sup>258</sup>. En bas : Complexe de terbium fonctionnalisé par une cyclodextrine capable d'accueillir des hydrocarbures pouvant sensibiliser la luminescence du terbium. Extrait de Morterralo et al.<sup>259</sup>.

## 1-4- Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des complexes à base de lanthanides sont largement étudiées, du fait de leur moment de spin élevé et des propriétés d'anisotropie de l'ion unique. Tous les ions lanthanides exceptés le lanthane et le lutécium ont des électrons non-appariés et adoptent donc un comportement paramagnétique. Le moment magnétique est toutefois fortement affecté par le couplage spin-orbite, et le Gd<sup>3+</sup> qui devrait avoir le moment magnétique le plus élevé par ses sept électrons non-appariés présente expérimentalement un moment moins élevé que le Dy<sup>3+</sup> et le Ho<sup>3+</sup> (5 et 4 électrons non-appariés respectivement). Certains complexes de lanthanides présentent de plus des propriétés intéressantes de molécule aimant, et ce pour des édifices monométalliques, comme les phthalocyanines de terbium, ou des édifices polymétalliques (de nucléarité 2 à 7)<sup>260</sup>.

## 1-5- MOFs à base d'ions lanthanides

Avec l'essor de la synthèse des MOFs, de nombreuses recherches se sont tournées vers l'extension des complexes de lanthanides évoqués précédemment à des structures étendues à travers l'utilisation de ligands polydentates. Le choix des fonctions complexantes respecte les propriétés d'acidité des lanthanides, et se porte donc principalement vers des groupements oxygénés. Si des MOFs à base de phosphonates ont été reportés, c'est très majoritairement par l'emploi de fonctions

<sup>260</sup> D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148.



carboxylates que la complexation est opérée. L'omniprésence des carboxylates de lanthanide est assez analogue à la place prépondérante que les carboxylates de métaux de transition occupent dans la chimie des MOFs ces dernières années. L'utilisation de la fonction carboxylate s'avère en effet pour les lanthanides très pertinente. Elle combine la force de la liaison O-Ln avec un effet chélatant, ce qui permet de concurrencer la complexation du métal par une molécule d'eau.

Parmi les divers modes de coordination envisageables pour la fonction carboxylate, les MOFs à base de lanthanides présentent une grande variété et ce de par le caractère ionique non-directionnel de la liaison cation-ligand. Il est possible en effet de trouver dans la littérature des fonctions carboxylates monodentates, chélatantes, chélatantes-pontantes (ambidentates), ou pontantes par des oxygènes  $\mu_2$ -oxo (voir Figure 211).

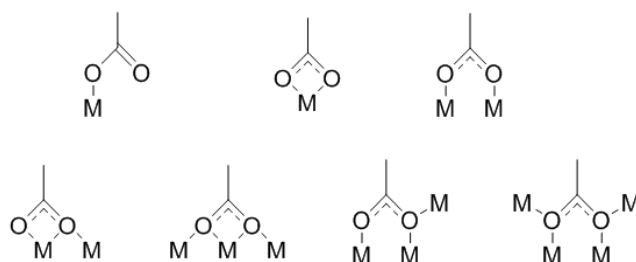


Figure 211 : Différents modes de complexation d'un cation *M* par une fonction carboxylate.

Parmi les polycarboxylates de lanthanide, une grande variété de ligands a été utilisée, de différentes connectivités (di- tri ou tétracarboxylates), de différentes tailles et avec des degrés de liberté variés (ligand rigide ou chaîne flexible)<sup>261,262,263,264,265,266</sup> (voir Figure 212).

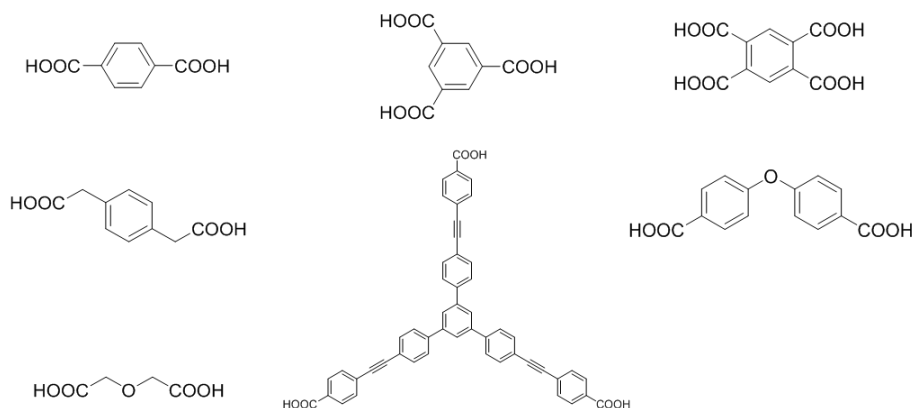


Figure 212 : Exemples de ligands utilisés dans la synthèse de MOFs à base de lanthanides.

<sup>261</sup> X. Guo, G. Zhu, F. Sun, Z. Li, X. Zhao, X. Li, H. Wang, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2581–2587.

<sup>262</sup> Y.-L. Gai, F.-L. Jiang, L. Chen, Y. Bu, K.-Z. Su, S. A. Al-Thabaiti, M.-C. Hong, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7658–7665.

<sup>263</sup> Z. Li, G. Zhu, X. Guo, X. Zhao, Z. Jin, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5174–5178.

<sup>264</sup> T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1651–1657.

<sup>265</sup> Q. Yao, A. Bermejo Gómez, J. Su, V. Pascanu, Y. Yun, H. Zheng, H. Chen, L. Liu, H. N. Abdelhamid, B. Martín-Matute, X. Zou, *Chem. Mater.* **2015**, 150723160859000.

<sup>266</sup> Y. Qiu, C. Daiguebonne, J. Liu, R. Zeng, N. Kerbellec, H. Deng, O. Guillou, *Inorganica Chim. Acta* **2007**, 360, 3265–3271.

La partie inorganique peut être de différente dimensionnalité : des cations isolés, des clusters de différentes nucléarités (de 2 à 60), des chaînes ou des plans. Le principe d'isoréticularité abordé dans le chapitre 1, où la redondance de certaines briques ou motifs inorganiques permet de prévoir des structures similaires à partir de ligands ayant des fonctions complexantes communes et des géométries semblables, est dans le cas des MOFs aux lanthanides plus difficile à mettre en œuvre. Eddaoudi *et al.* ont par exemple trouvé des conditions de synthèse qui favorisent la formation d'un cluster où le principe d'isoréticularité a pu être appliqué, avec des ligands dicarboxylates linéaires de différentes tailles ou fonctions complexantes (carboxylate ou tétrazolate)<sup>267</sup> ou avec un ligand tétracarboxylique<sup>268</sup> (voir Figure 213 en haut). Toutefois, en voulant étendre l'expérience à des géométries de ligands légèrement modifiées, la brique inorganique s'en est trouvée modifiée : la géométrie et la topologie des MOFs obtenus changent drastiquement<sup>269</sup> (voir Figure 213 en bas). Ainsi, c'est la géométrie du ligand qui a imposé la structure au MOF et non la géométrie de la brique inorganique.

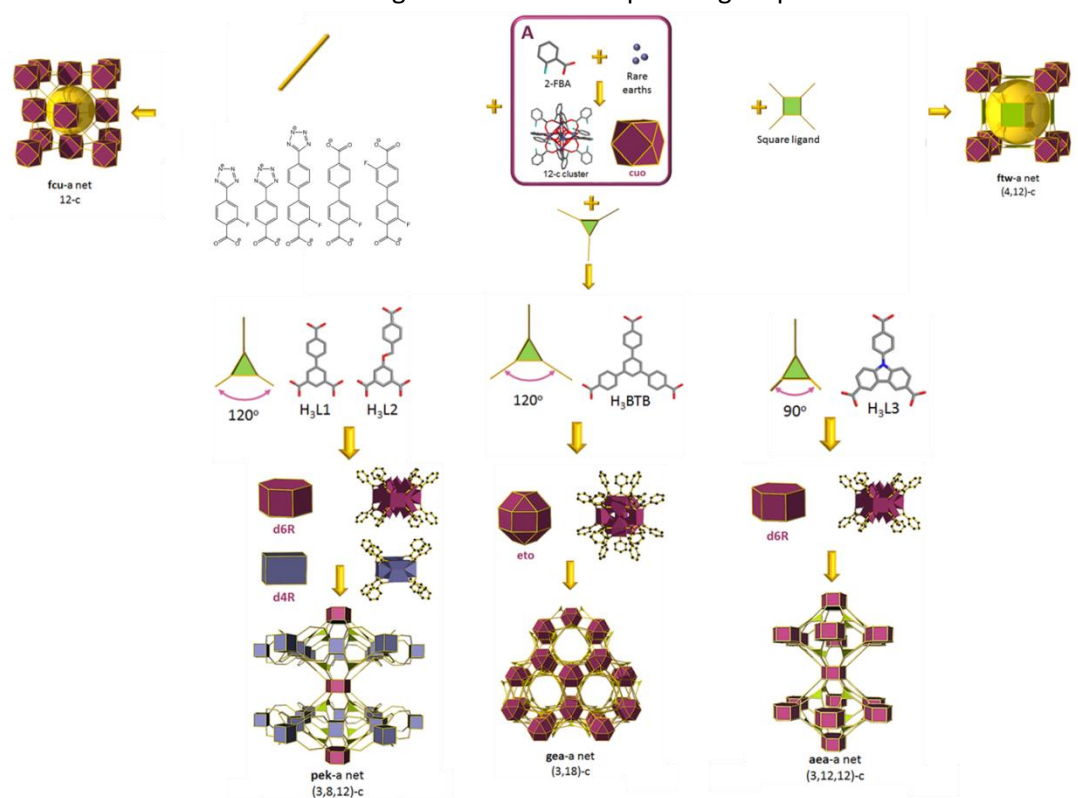


Figure 213 : En haut : Application du principe d'isoréticularité à une brique inorganique de terre rare 12 fois connectée. En bas : les limites de ce principe pour les ligands triangulaires, pour lesquels les briques inorganiques formées sont différentes. Extrait de Alezi *et al.*<sup>269</sup>.

<sup>267</sup> D.-X. Xue, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, L. Wojtas, Y. Liu, M. H. Alkordi, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7660–7667.

<sup>268</sup> V. Guillerm, Ł. J. Weseliński, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, V. D'Elia, Ł. Wojtas, K. Adil, M. Eddaoudi, *Nat. Chem.* **2014**.

<sup>269</sup> D. Alezi, A. M. P. Peedikakkal, Ł. J. Weseliński, V. Guillerm, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, Z. Chen, Ł. Wojtas, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5421–5430.

Le choix du ligand dépend ensuite de l'utilisation potentielle que l'on envisage. De nombreux MOFs ont été synthétisés à partir de cœurs simples téréphthalates<sup>270,271</sup>, ou trimésates<sup>272,273</sup> pour explorer de nouvelles structures parfois poreuses, comme le MIL-103(Ln) (Ln = La-Ho,Y)<sup>274</sup>, d'une surface BET de 700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ou le MOF-76(Tb)<sup>275</sup>, d'une surface Langmuir de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Il est à noter que peu de structures avec une porosité permanente ont été identifiées jusqu'alors, par comparaison au grand nombre de structures de MOFs aux lanthanides publiées et ce pour les raisons évoquées précédemment. La sphère de coordination contient souvent des molécules d'eau ou de solvant, et le réarrangement de cette sphère lors de la déshydratation conduit à l'obtention d'une phase activée dense. Afin de favoriser la stabilité des solides, point particulièrement sensible dans les complexes de lanthanides, différentes méthodes sont employées. Il est ainsi possible de limiter l'insertion de molécules dans la sphère de coordination du lanthanide avec des fonctions très chélatantes (phénantroline<sup>276</sup>) et en utilisant des ligands plutôt encombrés<sup>277</sup>.

Le cœur organique peut aussi être adapté pour sensibiliser l'ion lanthanide afin d'obtenir un MOF luminescent. Le ligand doit être rigide afin de minimiser les désexcitations non-radiatives. De plus, il doit y avoir un accord énergétique entre le ligand et le cation pour maximiser le transfert d'énergie, souvent entre l'état triplet du ligand et le niveau émissif de l'ion lanthanide. Gai *et al.* ont ainsi synthétisé trois MOFs (un bidimensionnel et deux tridimensionnels) à partir d'euporium et de p-terphényl-3,3'',5,5''-tétracarboxylate pour lesquels est observée une phosphorescence de l'euporium après excitation dans l'UV<sup>278</sup> (voir Figure 214). Le spectre d'excitation montre que la luminescence de l'euporium est bien sensibilisée par le ligand. De plus l'analyse de la phosphorescence de ce ligand, qui a pu être enregistrée sur un MOF équivalent au gadolinium (pour lequel il n'y a pas de luminescence liée au métal), permet d'estimer l'énergie de l'état triplet du ligand. D'une énergie d'environ 21 000 cm<sup>-1</sup>, l'état triplet est situé à 4 000 cm<sup>-1</sup> au-dessus de l'état <sup>5</sup>D<sub>0</sub> émissif de l'euporium, ce qui maximise le transfert d'énergie, en évitant le rétro-transfert.

<sup>270</sup> C. A. Black, J. S. Costa, W. T. Fu, C. Massera, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1062–1068.

<sup>271</sup> X. Guo, G. Zhu, F. Sun, Z. Li, X. Zhao, X. Li, H. Wang, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2581–2587.

<sup>272</sup> C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pellé, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1540.

<sup>273</sup> Z. Li, G. Zhu, X. Guo, X. Zhao, Z. Jin, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5174–5178.

<sup>274</sup> T. Devic, V. Wagner, N. Guillou, A. Vimont, M. Haouas, M. Pascolini, C. Serre, J. Marrot, M. Daturi, F. Taulelle, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *140*, 25–33.

<sup>275</sup> N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.

<sup>276</sup> B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J. L. Jordá, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6476–6479.

<sup>277</sup> B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. García, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080–1083.

<sup>278</sup> Y.-L. Gai, F.-L. Jiang, L. Chen, Y. Bu, K.-Z. Su, S. A. Al-Thabaiti, M.-C. Hong, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7658–7665.

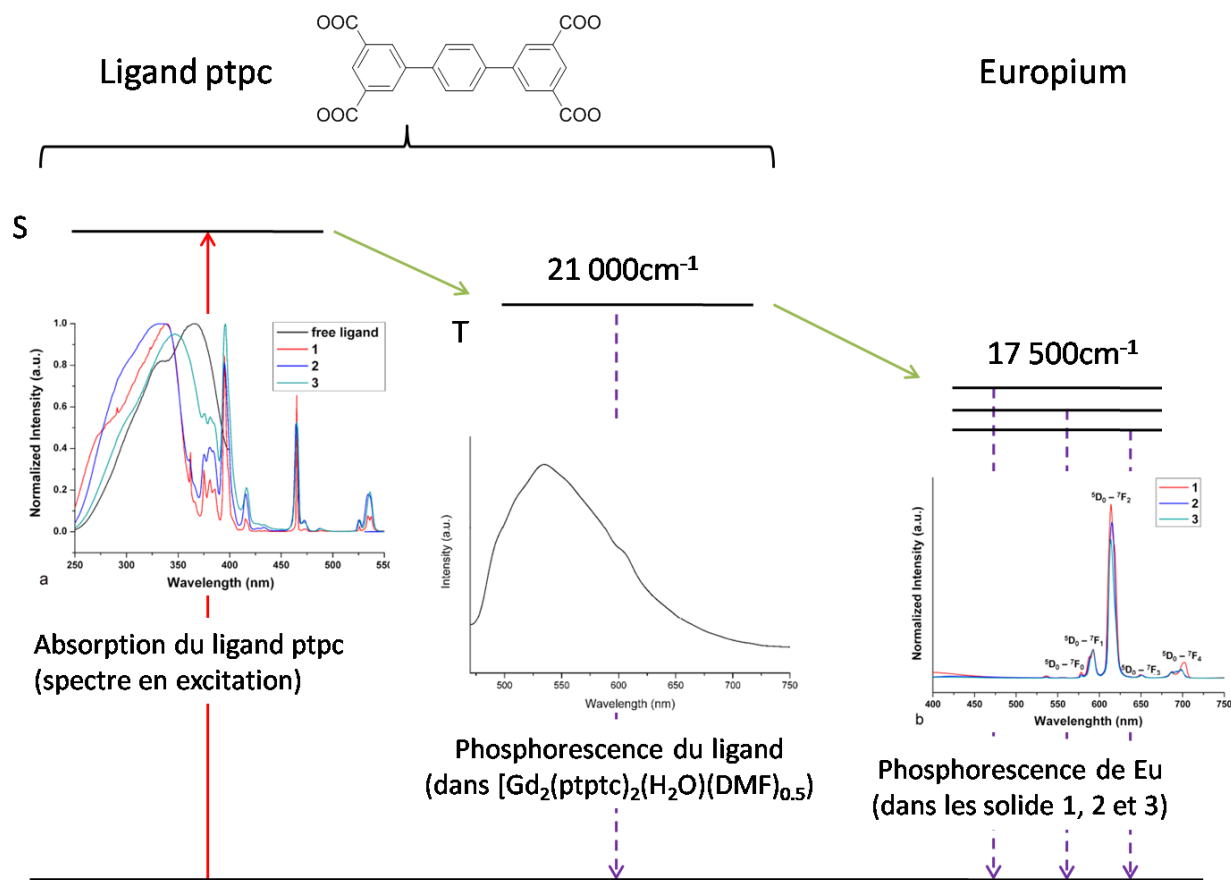


Figure 214 : Schéma énergétique de la sensibilisation de la phosphorescence de l'Eu dans trois MOFs :  $\{[Eu(ptptc)_{0.75}(H_2O)] \cdot 0.5DMF \cdot 1.5H_2O\}$  (1),  $\{[Me_2H_2N_2]_2[Eu_2(ptptc)_2(H_2O)(DMF)] \cdot 1.5DMF \cdot H_2O\}$  (2),  $\{[Eu(Hptptc)_2(H_2O)_4] \cdot 0.5DMF \cdot H_2O\}$  (3) et détermination du niveau énergétique de l'état triplet du ligand par sa phosphorescence dans le MOF  $Gd_2(ptptc)_2(H_2O)(DMF)_{0.5}$ . Extrait de Gai et al.<sup>278</sup>.

De même, Harbuzaru *et al.* ont synthétisé un MOF à base d'euporium et de phénantroline fonctionnalisée par des carboxylates<sup>279</sup>, la phénantroline ayant été déjà identifiée comme sensibilisant efficacement le lanthanide<sup>280</sup>. Le MOF émet alors une luminescence propre à l'euporium après excitation dans l'UV.

Le champ d'application des MOFs luminescents comprend l'émission de lumière blanche, l'élaboration de sondes thermiques (qui peuvent être ratiométriques avec la conception de MOFs hétérométalliques), l'*up-conversion*, l'émission dans le proche infrarouge pour des applications biomédicales ou la détection<sup>281</sup>.

<sup>279</sup> B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J. L. Jordá, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6476–6479.

<sup>280</sup> L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11095–11107.

<sup>281</sup> J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, *Chem Soc Rev* **2011**, *40*, 926–940.

## 2- Synthèse et caractérisation de nouveaux MOFs à base de H<sub>2</sub>OTz et de terres rares

L'objectif de cette partie a été de synthétiser de nouvelles familles de composés à base du ligand H<sub>2</sub>OTz et d'ions lanthanides. La grande diversité des structures rencontrées dans la chimie des lanthanides peut nous permettre de placer la tétrazine dans des environnements chimiques et cristallographiques différents afin d'établir des relations structure-propriétés, notamment concernant la fluorescence de la tétrazine. Quatre phases cristallisées ont pu être isolées, elles seront nommées MIL-162, MIL-164, MIL-165 et MIL-166. Les structures de trois d'entre elles ont pu être résolues par diffraction des RX sur monocristal : les MIL-164, MIL-165 et MIL-166. L'obtention de ces phases dépend des conditions de synthèse et du rayon ionique du cation impliqué. La série des ions lanthanides peut être ainsi divisée en deux : du lanthane à l'euporium d'une part et les cations au-delà d'autre part (même si les synthèses n'ont été réalisées que pour le terbium et le dysprosium).

### 2-1- Synthèse des MIL-162, MIL-164 et MIL-165

L'utilisation des réacteurs solvothermaux miniaturisés a permis d'explorer un nombre important de paramètres affectant la réactivité de la tétrazine OTz avec des sels ou hydroxydes de terres rares. La faible résistance thermique de la tétrazine a toutefois limité l'exploration à des températures relativement basses (jusqu'à 100°C), en deçà de la température d'ébullition des solvants choisis. En voulant initialement améliorer la cristallinité et le rendement de la première phase obtenue, le MIL-162, la variation des conditions expérimentales a permis de mettre à jour deux autres phases : le MIL-164 et le MIL-165. Le MIL-166 est un cas particulier car il a été obtenu par réaction post-synthèse entre le solide MIL-165 et la tétrazine et n'a jamais été obtenu par synthèse directe.

Lors des travaux exploratoires de la réactivité de la tétrazine avec les précurseurs de lanthanides, le DMF s'est révélé être le seul solvant – par opposition à l'éthanol ou à l'eau – pour lequel des solides cristallisés ont pu être obtenus. Les facteurs qui vont alors déterminer l'occurrence d'une phase par rapport à l'autre seront la nature du précurseur métallique et la présence ou non de HCl.

*Tableau 31 : Récapitulatif des paramètres explorés dans la synthèse de MOFs à base de tétrazine OTz et de lanthanides.*

Ligand	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acide carboxylique H<sub>2</sub>OTz</li> <li>• ester tert-butyl-OTz</li> </ul>
Précurseurs métalliques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy)</li> <li>• LnCl<sub>3</sub> (Ln = Sm, Eu)</li> <li>• Ln(OH)<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy)</li> </ul>
Solvant	<ul style="list-style-type: none"> <li>• DMF, EtOH, DMF:eau, cyclohexanol</li> </ul>
Température	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 80°C, 100°C</li> </ul>
Temps de synthèse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 14h, 5 jours</li> </ul>
Additifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• HCl</li> <li>• KOH</li> </ul>
Voies de synthèse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Statique (corps en Téflon de 1,5 mL)</li> <li>• en ballon, sous agitation</li> </ul>

## 2-1-1- MIL-162

Les solides de type MIL-162 ont été obtenus en faisant réagir la tétrazine H<sub>2</sub>OTz avec les nitrates de terres rares en proportion stœchiométrique, dans du DMF. Après une nuit de chauffage à 100°C, on obtient une poudre rouge/rose, couleur caractéristique de la tétrazine. Cette poudre est polycristalline comme le montre le diagramme de diffraction des RX sur poudre (Figure 215) et stable à l'air libre (il n'y a pas d'évolution du diagramme de diffraction). Il n'a jusqu'alors pas été possible de synthétiser un cristal de taille suffisante pour résoudre la structure par diffraction sur monocristal. Cette phase a été observée pour les métaux La, Pr, Nd, Sm, Eu.

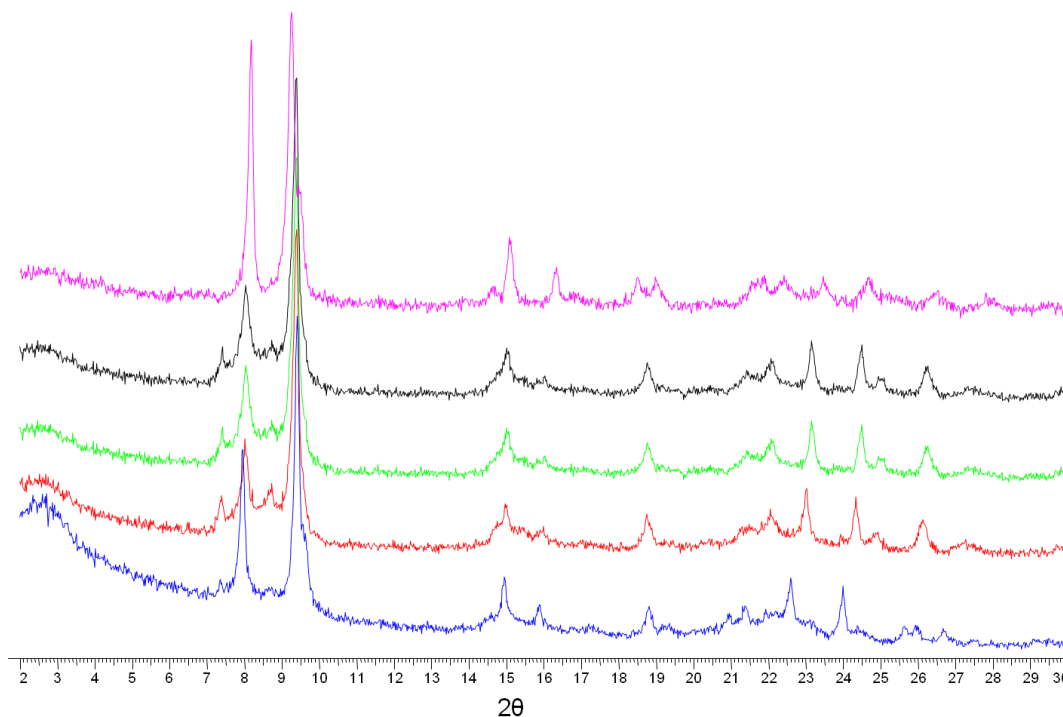


Figure 215 : Diagrammes de diffraction des RX sur poudre des MIL-162(Ln) : La (en bleu), Pr (en rouge), Nd (en vert), Sm (en noir), Eu (en violet).

Les synthèses ont montré de plus que la réactivité des sels de terres rares vis-à-vis du ligand décroissait lorsque le numéro atomique Z augmentait. Si la réaction avec La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> aboutit à une quantité de poudre raisonnable, les quantités de solide obtenu avec le néodyme et le praséodyme sont moindres pour devenir quasiment nulles avec l'euprimum et le samarium. En augmentant le temps de synthèse (*i.e.* en passant de 14h à trois jours), il est toutefois possible d'accroître le rendement. Cette phase n'a pu être obtenue à partir des nitrates de terbium et de dysprosium.

Avec l'euprimum, ce composé a pu être obtenu avec différents précurseurs métalliques, comme des sels métalliques (Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et EuCl<sub>3</sub>) et l'hydroxyde Eu(OH)<sub>3</sub>.

Un moyen d'augmenter le rendement de la réaction pour les métaux peu réactifs comme Eu, Sm, Tb et Dy est de partir de l'hydroxyde associé en présence d'acide chlorhydrique. Même pour le Tb et le

Dy, la phase MIL-162 a alors pu être observée. Toutefois, cette voie se heurte à deux problèmes importants. Tout d'abord, il y a encore de l'hydroxyde en fin de synthèse (visible à l'œil nu et par diffraction des RX sur poudre). De plus, l'utilisation d'une quantité trop importante de HCl conduit à une autre phase : le MIL-164 pour Eu et Sm, et le MIL-165 pour le Tb et le Dy (voir Figure 216).

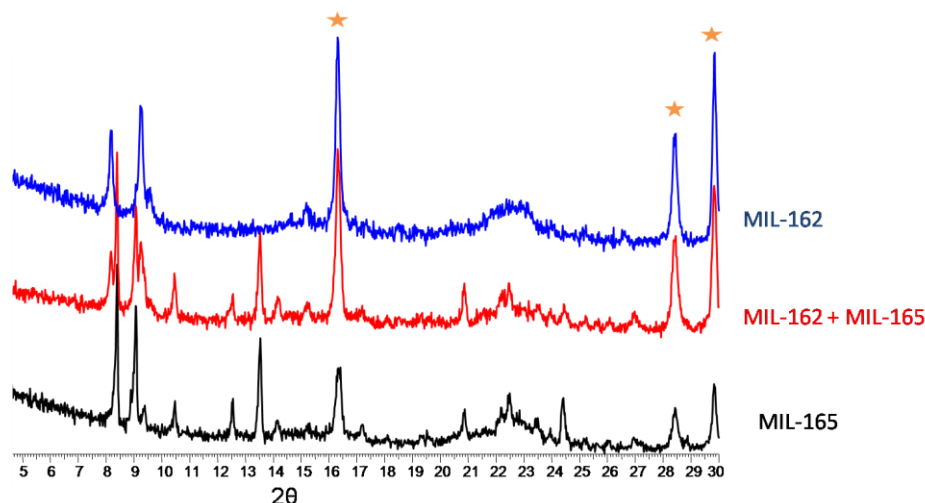


Figure 216 : Diagrammes de diffraction des RX sur poudre des solides obtenus à partir de H<sub>2</sub>OTz et de Tb(OH)<sub>3</sub> en présence de HCl. Ratio (OTz:Tb:HCl) = (2:1:1) (en bleu), (1:1:1) (en rouge), (1:2:2) (en noir). Les étoiles jaunes indiquent les pics des diffraction de Tb(OH)<sub>3</sub>.

## 2-1-2- MIL-164

Ce composé est produit en faisant réagir la tétrazine H<sub>2</sub>OTz avec les hydroxydes de terres rares, et ce en présence d'acide chlorhydrique (ratio Ln:H<sub>2</sub>OTz:HCl = 1:1:4) dans du DMF pendant une nuit. La phase MIL-164 a été observée pour les terres rares allant du lanthane à l'euprium. Lorsque la synthèse a été effectuée dans des réacteurs en Téflon, il a été possible de collecter des cristaux d'une cinquantaine de microns (Figure 217 gauche), à partir desquels il a été possible de résoudre la structure du monocristal (voir plus loin).

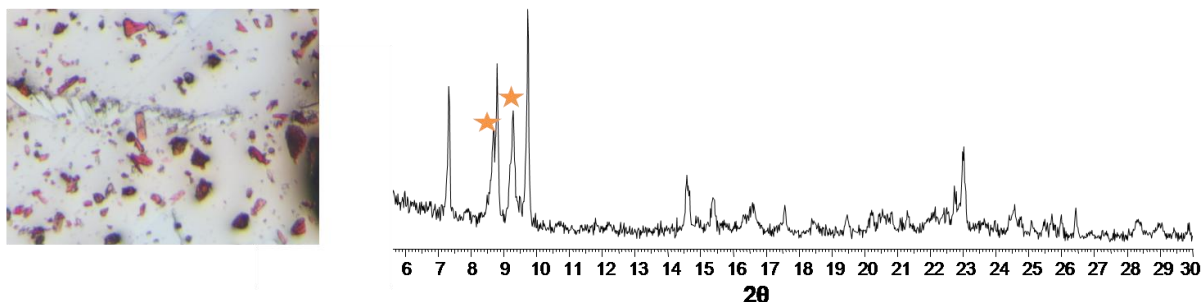


Figure 217 : A gauche : Image au microscope du produit de réaction entre La(OH)<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>OTz contenant (entre autres) des cristaux de MIL-164(La). A droite : diagramme de diffraction des RX sur poudre obtenu. Les étoiles jaunes indiquent les pics de diffraction liés au MIL-162.



Cette phase cristalline se forme à partir d'hydroxydes de terres rares et n'a pu être obtenue en partant de nitrates de terres rares par exemple. Cela pourrait être dû à la modification du pH apportée par les ions hydroxydes lors de la dissolution. Toutefois, cela semble peu probable car cette phase n'a tout de même pas été observée à partir de nitrate même en ajoutant de la soude au milieu réactionnel (ratio  $Ln:H_2OTz:NaOH = 1:1:1$ ). De plus, le milieu reste acide par l'ajout d'acide chlorhydrique, dans des quantités équivalentes à celles des ions hydroxydes. L'hypothèse d'une phase thermodynamiquement favorisée, le MIL-164, au détriment d'une phase cinétique, le MIL-162, par la dissolution lente de l'hydroxyde de terre rare dans le milieu, est aussi peu probable. En effet, la synthèse effectuée en ballon montre une dissolution rapide du précurseur avec la formation du MIL-164 à la fin de la réaction. La différence tiendrait donc dans un état d'hydratation intermédiaire ou de nucléarité différente de l'espèce cationique en solution lors de la dissolution de l'hydroxyde, qui favorise la formation du MIL-164.

L'acide chlorhydrique est indispensable à la formation du MIL-164, et dans des proportions élevées. En conditions statiques, une concentration croissante de HCl va permettre de favoriser la formation de la phase MIL-164 au détriment de la phase MIL-162 (Figure 218). Si l'acide chlorhydrique permet la dissolution de l'hydroxyde, ce qui a été observé en ballon à 100°C au bout de 30 minutes, il participe aussi à la construction de la structure puisqu'un ion chlorure entre dans la composition de la sphère de coordination du lanthanide (voir description structurale plus loin).

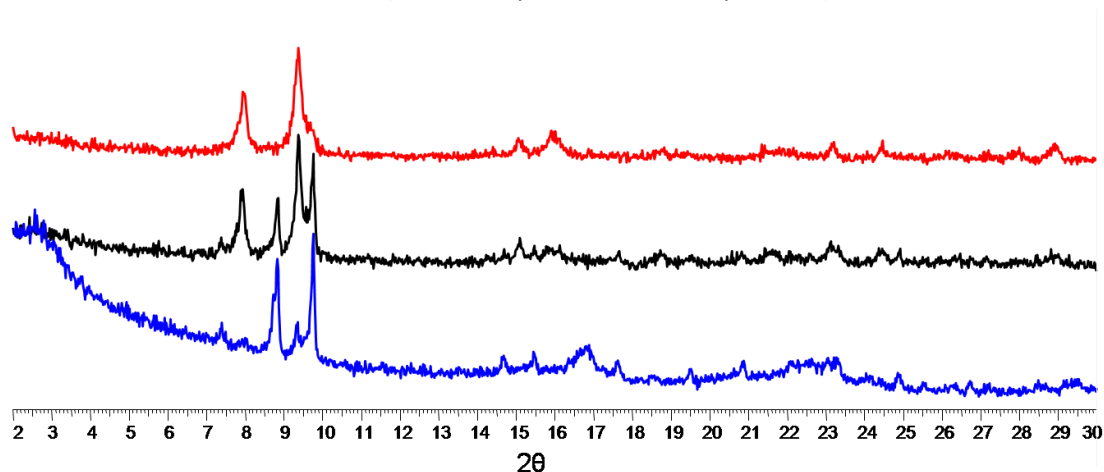


Figure 218 : Diffraction des RX des solides issus de la réaction de  $Nd(OH)_3$  avec  $H_2OTz$  en présence de HCl dans des proportions  $(Nd:H_2OTz:HCl) = (1:1:1)$  – en rouge –  $(1:1:2)$  – en noir – et  $(1:1:4)$  – en bleu.

Il peut être établi le même constat sur la réactivité des terres rares en fonction du nombre atomique Z que pour le MIL-162 : lorsque Z augmente, le rendement (qualit.) diminue. Contrairement à la phase MIL-162, il n'a pas été possible de synthétiser le MIL-164 à partir de Tb et de Dy. Les conditions de synthèse similaires donnent une autre structure : le MIL-165.

Lorsque la synthèse est réalisée dans des conditions statiques (réacteur en Téflon, au four), on note toujours la présence d'hydroxyde résiduel et/ou d'une autre phase (MIL-162 ou autres non identifiées). La synthèse en ballon sous agitation a permis d'obtenir la phase pure pour le lanthane et le néodyme et la diffraction des RX sur poudre montre un pic à bas-angle isolé pour le praséodyme (Figure 219). La synthèse n'a pas été réalisée avec l'euprécium pour le moment.



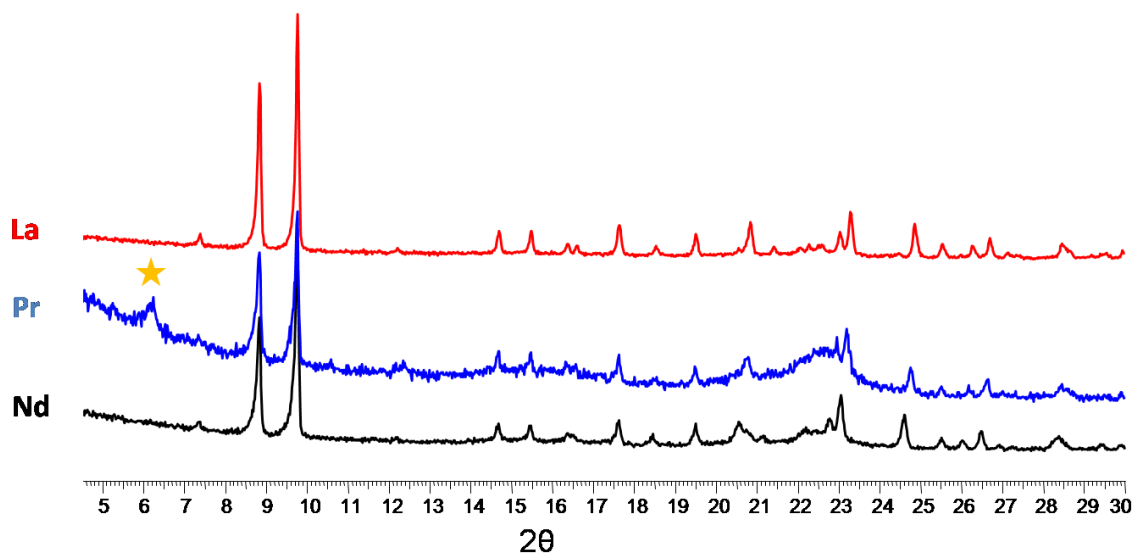


Figure 219 : Diagramme de diffraction des RX sur poudre du MIL-164(La), en rouge, du MIL-164(Pr), en bleu, et du MIL-164(Nd), en noir. L'étoile marque un pic ne pouvant être associé à cette phase cristalline.

### 2-1-3- MIL-165

Comme évoqué précédemment, la réaction de la tétrazine H<sub>2</sub>OTz avec l'hydroxyde de terbium ou de dysprosium en présence d'une forte quantité de HCl ne conduit ni au MIL-162, ni au MIL-164 mais à une nouvelle phase. Elle s'obtient en faisant réagir du H<sub>2</sub>OTz, du Tb(OH)<sub>3</sub> dans du DMF en présence de HCl (ratio Ln:H<sub>2</sub>OTz:Cl = 1:1:4) pendant une nuit. On obtient alors une poudre rose dont la diffraction des RX sur poudre montre un solide bien cristallisé, différente du MIL-162 (voir Figure 220).

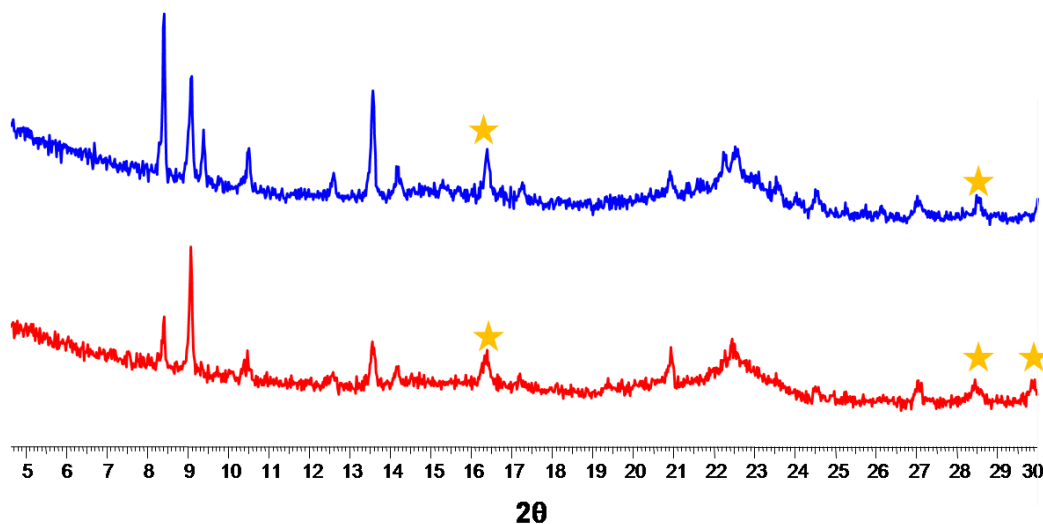


Figure 220 : Diffraction des RX sur poudre du MIL-165 obtenu dans des réacteurs en Téflon. En rouge : Dy. En bleu : Tb. Les étoiles jaunes indiquent les pics de diffraction liés à l'hydroxyde métallique.

Lorsque la synthèse est réalisée dans des conditions statiques (réacteur en Téflon, au four), on note toujours la présence d'hydroxyde résiduel ou d'une autre phase (MIL-162 ou autres). Il n'a pas été possible d'éliminer de cet hydroxyde par des traitements post-synthèse : appliquer un traitement acide conduit à la destruction du MOF en même temps que celui de l'hydroxyde et une séparation par décantation différentielle s'est révélée infructueuse.

Dans le cas du Tb, la synthèse en ballon sous agitation a permis d'obtenir la phase MIL-165 pure (voir Figure 221). Toujours en ballon sous agitation mais en divisant la concentration de tous les réactifs par 5 (de 0.1 mol.L<sup>-1</sup> à 0.02 mol.L<sup>-1</sup>), des cristaux d'une dizaine de microns utilisables pour de la diffraction des RX sur monocristal ont été obtenus.

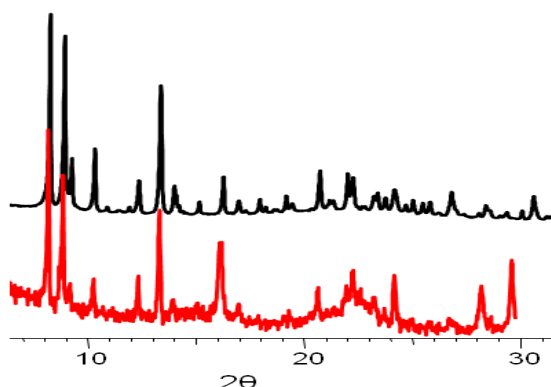


Figure 221 : Diffraction des RX sur poudre du MIL-165 (Tb) obtenu par une synthèse en ballon sous agitation (en noir), et dans une bombe en Téflon (en rouge).

#### 2-1-4- Bilan

Le diagramme de phase ci-dessous permet de résumer les conditions dans lesquelles prédominent les trois phases obtenues à partir de H<sub>2</sub>OTz et de terres rares en fonction du rayon ioniques de ceux-ci et de la présence ou non de HCl.

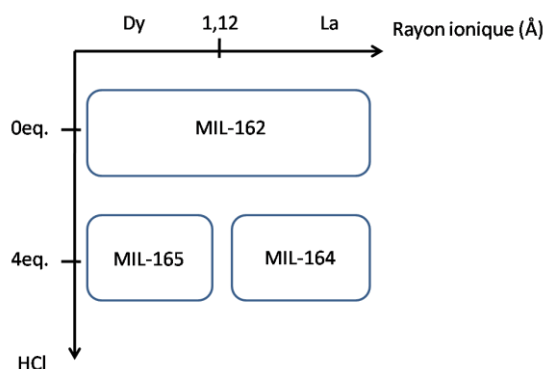


Figure 222 : Diagramme de prédominance des phases MIL-162, MIL-164 et MIL-165 en fonction du rayon ionique du cation et de la présence ou non de HCl.

## 2-2- Caractérisations du MIL-162

Malgré les nombreuses conditions de synthèse explorées, il n'a pas été possible d'obtenir un cristal de taille suffisante pour déterminer la structure à l'aide de la diffraction des RX sur monocristal. De même l'indexation du diagramme de diffraction des RX sur poudre n'a pas été concluante. Il s'agit sans doute d'un système de basse symétrie, vraisemblablement triclinique qui offre de nombreuses solutions plausibles mais le manque de résolution des pics de diffraction empêche de conclure avec certitude. Les analyses physico-chimiques complémentaires nous permettent tout de même de cerner la nature du solide.

- Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (Figure 223 gauche) des solides MIL-162 nous permet tout d'abord de constater la disparition de la bande d'élongation à  $1700\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C=O d'un acide libre CO<sub>2</sub>H. Les bandes intenses vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$  correspondent au mode d'élongation C=O d'un carboxylate. Toutefois, plusieurs bandes sont résolues dans ces régions. Par exemple, il y a deux bandes à  $1650$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$ . La première peut indiquer la présence de molécules de DMF au sein de la structure. La spectroscopie infrarouge en température effectuée sur le composé MIL-162(Eu) ne montre cependant pas de disparition de cette bande après  $150^\circ\text{C}$ , celle restant visible jusqu'à la destruction de la structure vers  $250^\circ\text{C}$  (Figure 223 droite). Il ne s'agit donc probablement pas de DMF libre dans la structure, mais d'une molécule coordonnée au métal. Ce dédoublement de bande peut aussi s'interpréter comme la présence de plusieurs fonctions carboxylates inéquivalentes (chélatantes ou pontantes  $\mu_2$  par exemple).

La partie du spectre à bas nombre d'onde contient des bandes caractéristiques du ligand tétrazine ( $1029$ ,  $948$  et  $775\text{ cm}^{-1}$ )

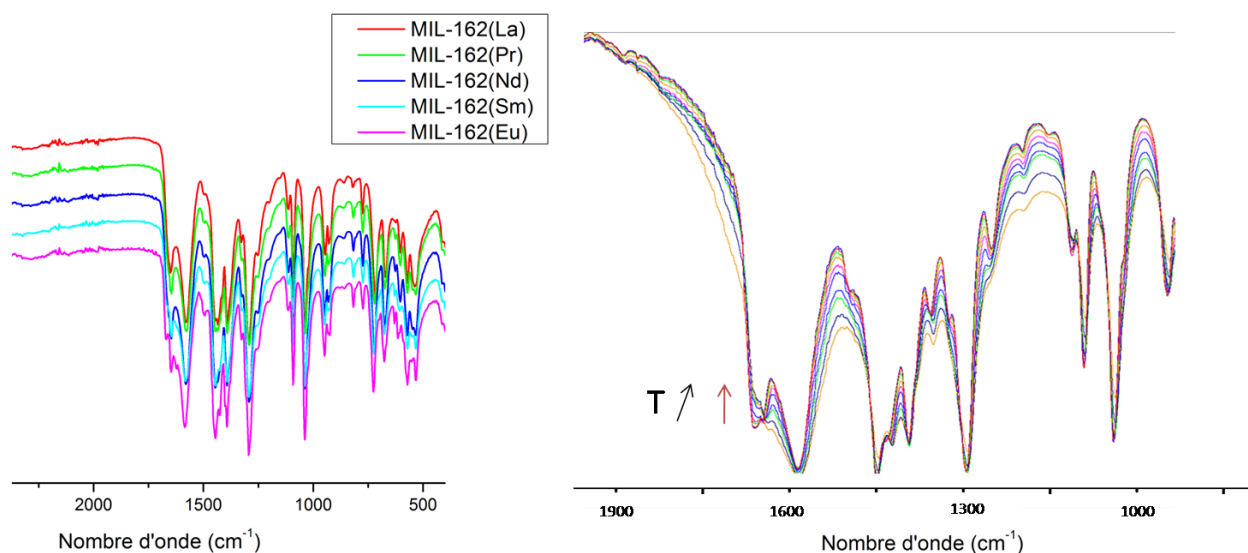


Figure 223 : A gauche : Spectres infrarouges des solides MIL-162(Ln) (Ln = La, Pr, Nd, Eu). A droite : Spectre infrarouge du MIL-162(Eu) à différentes températures (spectre tous les 50°C à partir de la température ambiante).

- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique sous O<sub>2</sub> du MIL-162 montre une faible perte de masse à basse température, vers 150°C, suivie d'une combustion en plusieurs étapes, que l'on retrouve dans la combustion du ligand H<sub>2</sub>OTz pour finir avec une masse résiduelle qui peut être attribuée à l'oxyde métallique Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette analyse prouve tout d'abord que nous sommes bien en présence d'un solide hybride contenant une faible part de solvant, vraisemblablement du DMF, d'après la spectroscopie infrarouge, une partie organique correspondant au ligand OTz et une partie métallique.

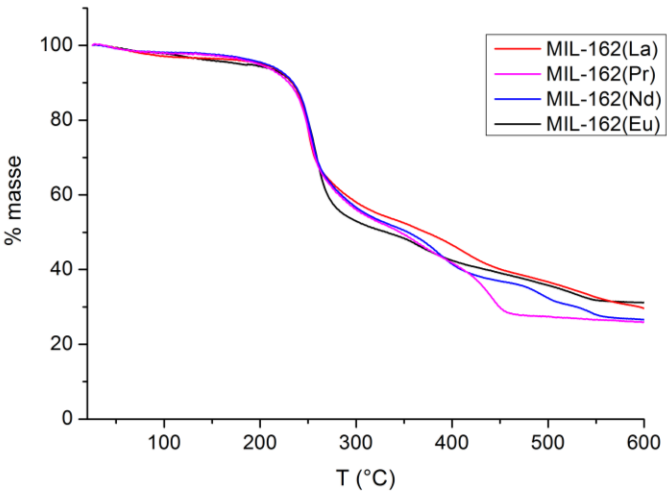


Figure 224 : Analyse thermogravimétrique des solides MIL-162.

En supposant un solide pur (une seule phase et pas d'oxyde métallique), il est possible de déduire une formule du composé (Tableau 32) : (Ln<sub>2</sub>(OTz)<sub>3</sub>(DMF)<sub>2</sub>).0,5DMF. Le demi DMF correspondrait à la légère perte de masse enregistrée initialement puis les deux autres DMF à des molécules coordonnées qui sont consommées plus tardivement. Cette hypothèse s'appuie sur l'infrarouge en température où la bande de vibration liée au DMF ne disparaît pas même après 150°C. Cette formule respecte de plus la neutralité électrique du solide.

Tableau 32 : Perte de masse expérimentale et théorique en ATG des MIL-162.

Perte de masse (Perte de masse théorique avec l'hypothèse Ln <sub>2</sub> (OTz) <sub>3</sub> (DMF) <sub>2</sub> .0,5DMF)	La	Pr	Nd	Eu
Solvant	0,034 (0,030)	0,0248 (0,030)	0,02 (0,030)	0,044 (0,029)
Partie organique	0,667 (0,686)	0,714 (0,684)	0,712(0,681)	0,643 (0,671)
Résidu inorganique	0,299 (0,283)	0,260 (0,285)	0,267 (0,289)	0,312 (0,299)

D'autres analyses comme la RMN solide pourraient apporter des informations complémentaires (présence de DMF, nombre de carboxylates équivalents) afin d'aider à la résolution de la structure par diffraction des RX sur poudre.

- Adsorption d'azote à 77K

Le MIL-162(La) a été soumis à une expérience d'adsorption d'azote à 77K après activation à 100°C sous vide. L'isotherme enregistrée démontre alors une absence de porosité. Bien qu'il y ait semble-t-il toujours des molécules de DMF qui pourraient être extraites de la structure afin d'améliorer cette porosité, l'ATG nous indique que cela ne pourrait arriver qu'à des températures qui correspondent aussi à la combustion du ligand et donc à la destruction de la structure. On peut ainsi conclure qu'il s'agit sans doute d'une structure dense, comme la plupart des polymères de coordination à base de lanthanides.

### 2-3- Caractérisations du MIL-164

- Structure du MIL-164 (résolue pour Ln = La)

Le MIL-164 cristallise dans un système triclinique P2<sub>1</sub>/c. Son unité asymétrique contient un atome de lanthane, une molécule de ligand OTz<sup>2-</sup>, deux molécules de DMF et un atome de chlore en position générale.

L'atome de lanthane est coordonné par huit atomes d'oxygènes et un atome de chlore pour définir un nonaèdre irrégulier (Figure 225a). Deux des atomes d'oxygène sont apportés par les molécules de DMF, les six autres par les carboxylates issus du ligand OTz. Les deux carboxylates {O1T-C1T-O2T} et {O5T-C6T-O6T} sont chélatants-pontants où l'un des deux oxygènes (O2T et O5T respectivement) ne coordine qu'un cation tandis que l'autre, de type  $\mu_2$  (O1T et O6T respectivement) pontent deux métaux. Deux lanthanides partagent ainsi deux oxygènes en commun. La partie inorganique se construit alors le long de l'axe c comme une chaîne infinie de nonaèdres partageant des arêtes. Chaque chaîne est reliée à deux autres par les ligands dicarboxylates tétrazines. Le MIL-164 est un composé bidimensionnel où la cohésion entre les plans est assurée par des liaisons hydrogène entre les DMF d'une part et les chlorures d'autre part, distante d'environ 2,8 Å l'un de l'autre (Figure 225).

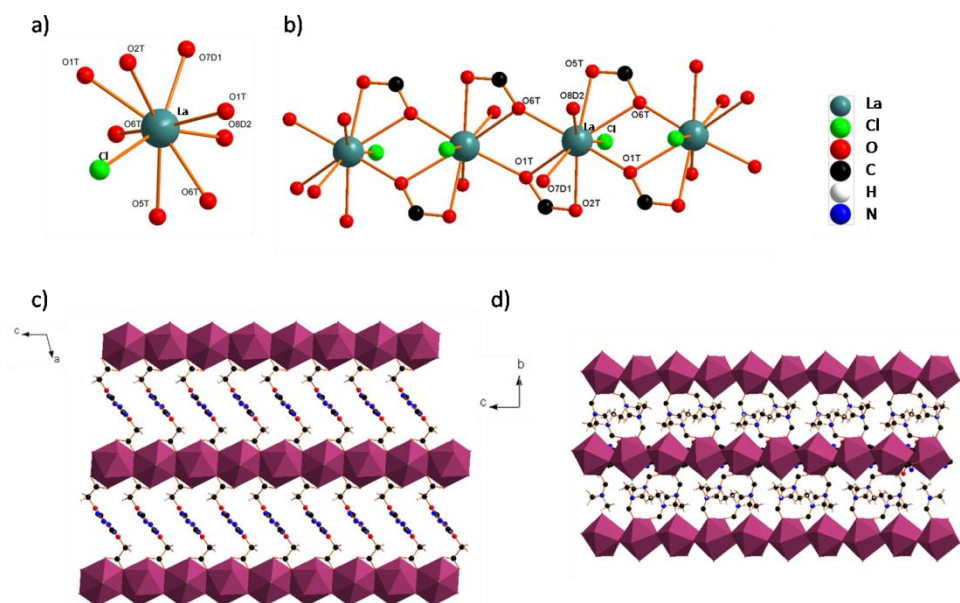


Figure 225 : Éléments de structure du MIL-164. a) Sphère de coordination du lanthane. b) Chaînes infinies de nonaèdres reliés par les arêtes. c) Vue de la structure selon l'axe b. d) Vue de la structure selon l'axe a.

Le ligand présente plusieurs degrés de liberté au niveau du groupe CH<sub>2</sub> et n'est pas symétrique de part et d'autre du cycle tétrazine. Toutefois, même en l'absence d'éléments de symétrie sur le ligand, les angles de torsion sont assez proches de part et d'autre du cœur tétrazine (voir Figure 226).

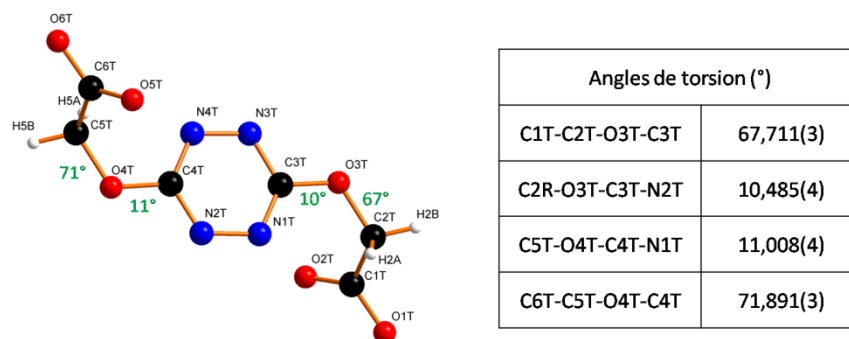


Figure 226 : Angles de torsion du ligand OTz dans la structure MIL-164.

- Infrarouge

Les spectres infrarouge des phases MIL-164(Ln) (Ln = La, Pr, Nd) sont similaires pour les trois métaux (Figure 227), ce qui prouve la similitude des phases. Une bande de vibration large à 1600 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à l'élongation symétrique de la liaison C=O des fonctions carboxylates du ligand. Les deux autres bandes à 1640 et 1660 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées aux DMF. Le fait d'avoir deux bandes différentes est plausible car il y a deux molécules de DMF non équivalentes au sein de la structure. Enfin, l'absence de bande vers 1700 cm<sup>-1</sup> démontre l'absence de ligand H<sub>2</sub>OTz non coordonné au sein de la structure.

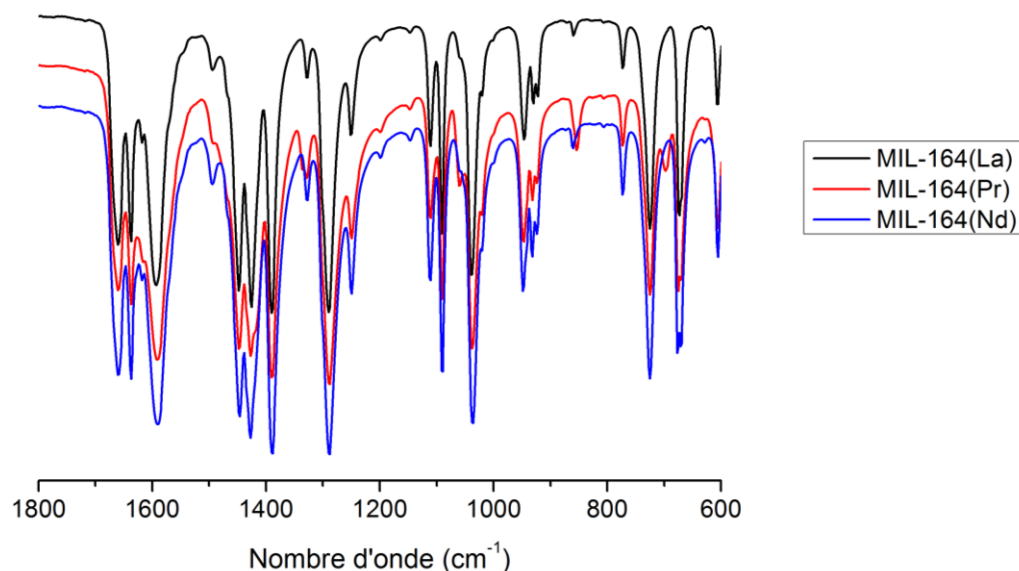


Figure 227 : Spectres infrarouge du MIL-164(Ln) (Ln = La, Pr, Nd).

## 2-4- Caractérisations du MIL-165

- Structure du MIL- 165 (résolue pour Ln = Tb)

Le MIL-165 cristallise dans un système triclinique P-1. Son unité asymétrique contient un atome de terbium, une molécule de ligand OTz<sup>2-</sup>, deux molécules de DMF et un atome de chlore en position générale.

L'atome de terbium est coordiné par sept atomes d'oxygène et un atome de chlore pour définir un polyèdre irrégulier (Figure 228a). Deux des atomes d'oxygènes sont apportés par les molécules de DMF, les cinq autres par les carboxylates issus du ligand OTz. L'un des carboxylates (O1T-C1T-O2T) est chélatant-pontant deux atomes de terbium, tandis que le deuxième carboxylate est un pontant dont l'un des deux oxygène est de type  $\mu_2$ , partagé entre deux terbiums. Cette connexion définit un dimère de lanthanides entouré de part et d'autre par quatre molécules de DMF et deux atomes de chlore (Figure 228b). Les fonctions carboxylates, situées plutôt au centre du dimère se prolongent le long de l'axe c à travers le ligand OTz pour connecter un autre dimère (Figure 228c). Chaque dimère est relié à deux autres *via* deux ligands tétrazines.

Ceci conduit à un composé monodimensionnel composé de chaînes infinies de ces dimères de lanthanides liés entre eux par les ligands dicarboxylates (Figure 228d). C'est donc la coordinence du lanthanide (9 ou 8 selon le cation) et donc le rayon ionique qui contrôle la formation du MIL-164 ou MIL-165.

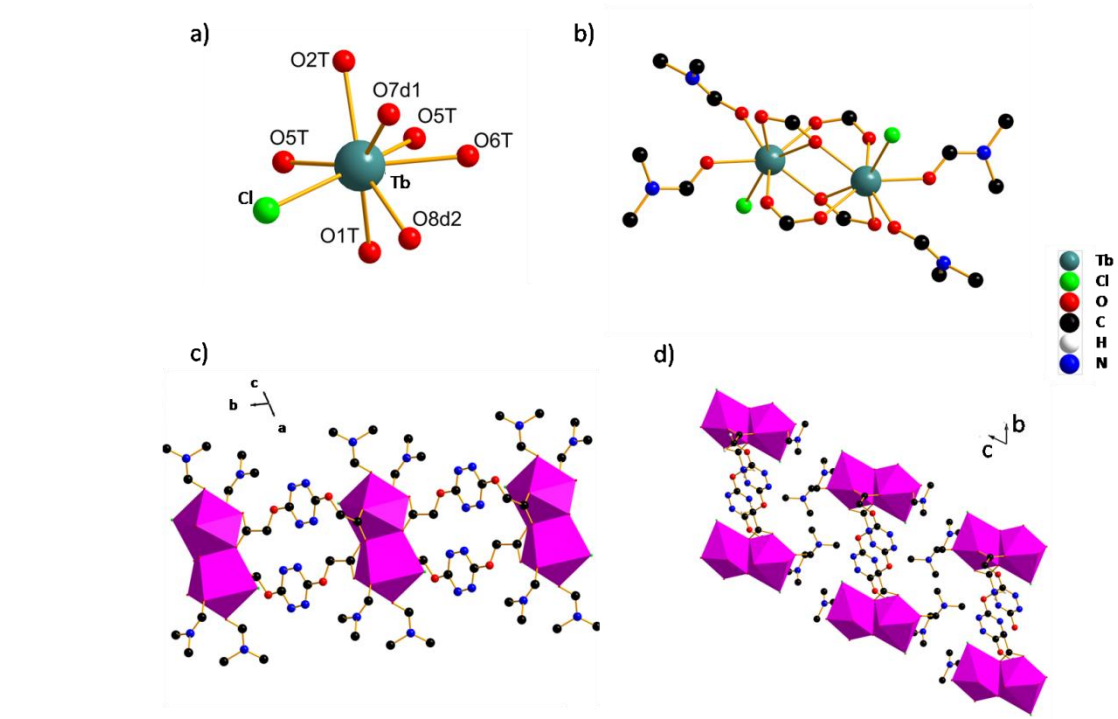


Figure 228 : Eléments de structure du MIL-165. a) Sphère de coordination du terbium. b) Dimère formé par deux TbO<sub>7</sub>Cl c) Chaînes infinies de dimères reliés via les ligands OTz<sup>2-</sup>. d) Structure 3D selon l'axe a.

Le ligand présente des degrés de liberté au niveau du groupe –CH<sub>2</sub> et n'est pas symétrique de part et d'autre du cycle tétrazine, comme l'était celui dans le MIL-164. Si les angles de torsion formés par les atomes N-C-O-C sont assez proches, presque plan pour les deux, l'autre angle de torsion est très dissymétrique. D'un côté du cycle tétrazine, l'angle le long de la liaison C5T-O4T entre le carbone du carboxylate et le carbone de la tétrazine est de 70°, de l'autre côté du cycle la configuration est quasiment anti avec un angle de 170°. Cela montre le grand degré de liberté du ligand OTz. Cette "liberté de mouvement" est rendue possible par l'absence d'interactions notables entre le cœur tétrazine et d'autres éléments de la structure. Il n'y a par exemple aucune interaction  $\pi$ - $\pi$  entre deux cycles tétrazine qui pourraient contraindre la géométrie du ligand. Le cœur tétrazine est en effet appauvri en électron, par rapport à son homologue benzénique.

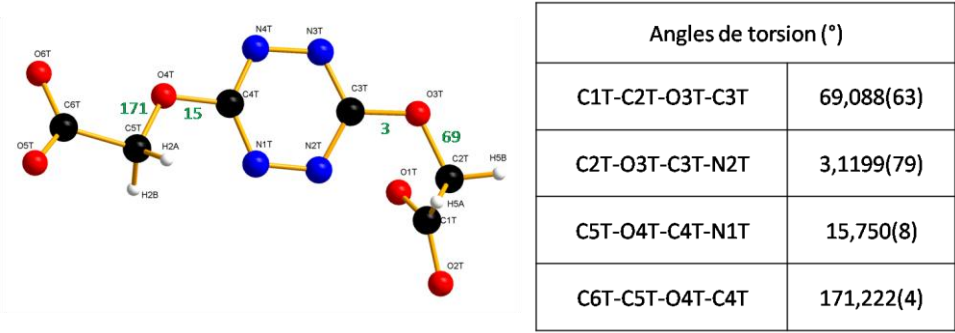
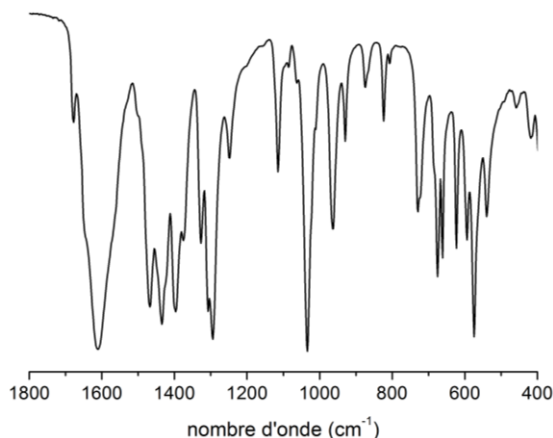


Figure 229 : Angles de torsion du ligand OTz dans la structure MIL-165.



- Infrarouge

Le spectre infrarouge du MIL-165(Tb) montre une bande de vibration large à  $1600\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à l'élongation symétrique de la liaison C=O des fonctions carboxylates du ligand. Une bande à  $1680\text{ cm}^{-1}$  est associée à une molécule de DMF. Un deuxième épaulement à  $1650\text{ cm}^{-1}$  peut être lui aussi associé à la présence d'une molécule de DMF. Toute comme avec le MIL-164, avoir deux bandes différentes est cohérent avec le fait qu'il y ait aussi deux molécules de DMF non équivalentes au sein de la structure. Enfin, l'absence de bande vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  démontre l'absence de ligand H<sub>2</sub>OTz non coordonné au sein de la structure.



*Figure 230 : Spectre infrarouge du MIL-165(Tb).*

## 2-4- MIL-166

A la vue des structures du MIL-164 et MIL-165, il peut être constaté que la sphère de coordination n'est pas uniquement formée par les fonctions carboxylates issues du ligand OTz, mais est systématiquement complétée par des molécules de DMF et des atomes de chlore. Ces éléments monotopiques nuisent à l'extension à plusieurs dimensions de la structure : le MIL-164 est bidimensionnel et le MIL-165 monodimensionnel. L'idée est alors venue d'effectuer une seconde réaction post-synthèse sur ces composés avec la tétrazine afin de substituer une partie de ces éléments monotopiques par la tétrazine ditopique pour espérer étendre la structure.

Le composé MIL-166 a été obtenu en utilisant le MIL-165 comme réactif avec du ligand H<sub>2</sub>OTz dans le DMF à  $100^\circ\text{C}$ . Après une nuit, on obtient un produit homogène formé de petites aiguilles d'environ 100 microns de long. Certains cristaux étaient suffisamment gros pour pouvoir être montés sur un diffractomètre monocristal afin de résoudre la structure. La diffraction des rayons X sur poudre confirme qu'il s'agit d'une phase pure, différente du MIL-165 (voir [Figure 231](#)).

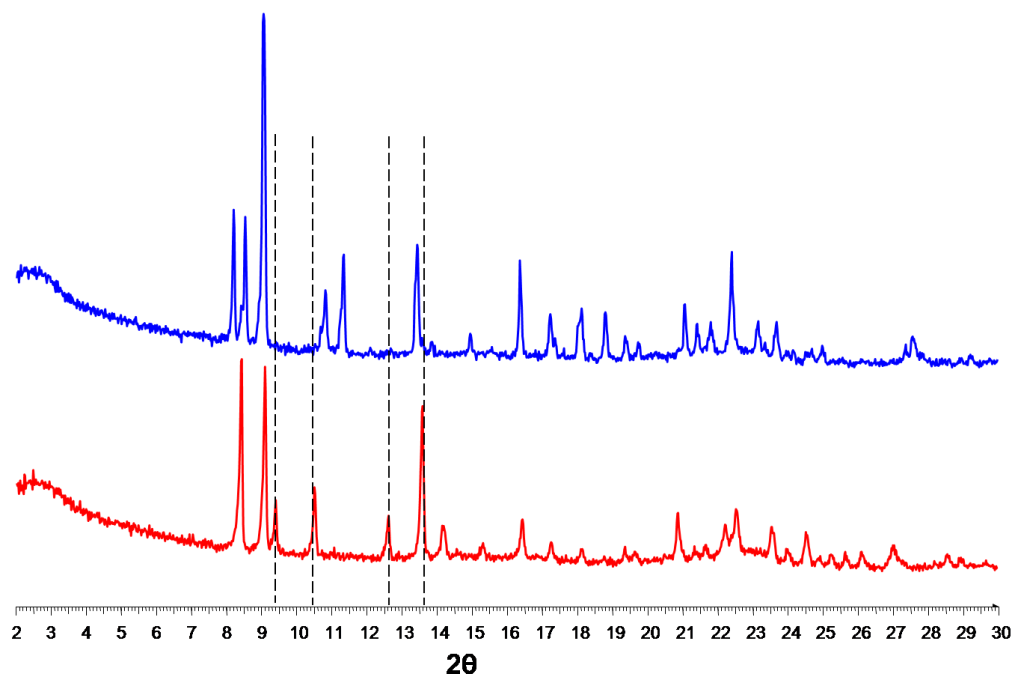


Figure 231 : Diffraction des RX sur poudre du MIL-165(Tb) (en rouge) et du MIL-166(Tb) (en bleu). En pointillé la position des pics qui permettent de prouver l'absence de MIL-165.

Cette stratégie de réaction post-synthèse a aussi été appliquée à d'autres ligands : le ligand H<sub>2</sub>STz et le ligand BPDC. Dans les deux cas, une réaction semble bien avoir eu lieu. Avec le ligand H<sub>2</sub>STz, on obtient un mélange très hétérogène de cristaux oranges (caractéristiques de la tétrazine STz) ou roses (caractéristiques de la tétrazine OTz). Avec le ligand BPDC, si tous les cristaux sont roses, ils sont très hétérogènes en forme. La diffraction des RX sur poudre montre de plus qu'il s'agit de mélanges de phases cristallines: le MIL-165 initial et des pics correspondant à une autre phase cristallisée (voir [Figure 232](#)).

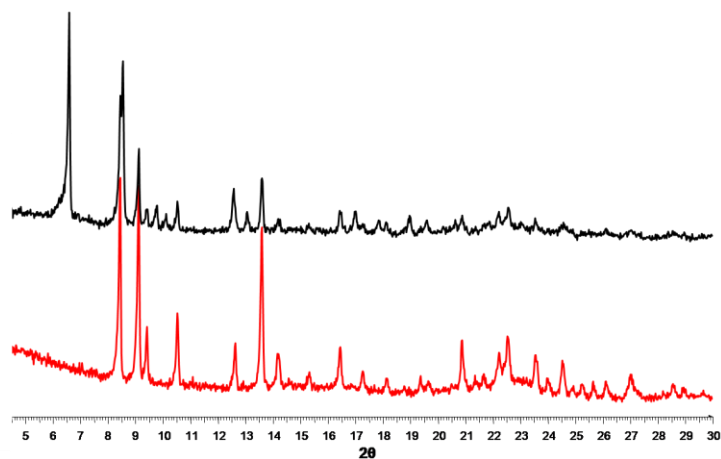


Figure 232 : Diffraction des RX sur poudre du MIL-165 (en rouge) et du solide issu de la réaction entre le MIL-165 et le ligand BPDC (en noir).

Cette démarche a aussi été appliquée au MIL-164, dont la sphère de coordination du cation possède aussi des DMF et des chlores potentiellement labiles. Toutefois, la réaction avec une solution de DMF contenant du H<sub>2</sub>OTz n'a conduit qu'à un mélange de phases : le MIL-164 initial et des pics larges correspondant à une autre phase mal cristallisée, que nous n'avons pu identifier.

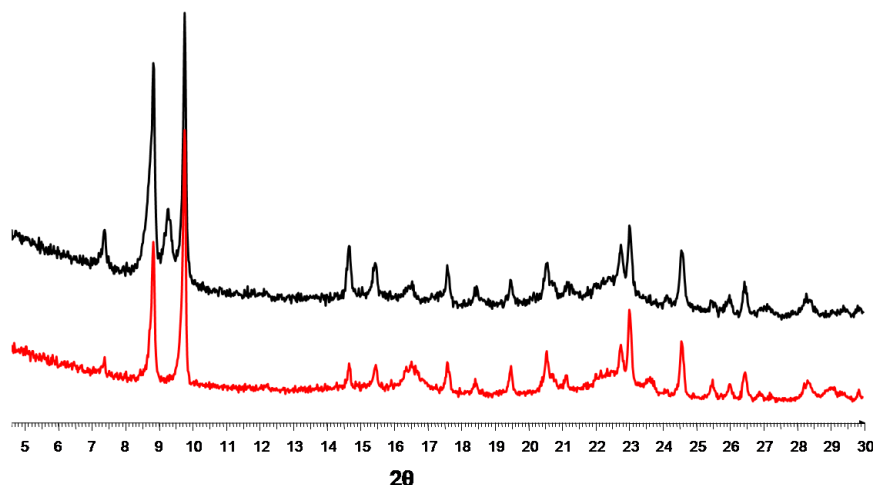


Figure 233 : Diffraction des RX sur poudre du MIL-164(La) (en rouge) et du solide issu de la réaction du MIL-164 avec le ligand H<sub>2</sub>OTz (en noir).

- Structure du MIL-166

Le MIL-166 cristallise dans un système triclinique P-1. L'unité asymétrique contient un atome de terbium, une molécule et demie de tétrazine OTz<sup>2-</sup> et deux molécules de DMF.

L'atome de terbium est coordonné par huit atomes d'oxygène pour définir un polyèdre irrégulier. Deux des atomes d'oxygène sont apportés par les molécules de DMF, les six autres par les carboxylates issus du ligand OTz. Le premier carboxylate est chélatant (non-pontant). Le deuxième carboxylate (O1T-C1T-O2T) est chélatant-pontant deux atomes de terbium. Le dernier carboxylate est un pontant dont l'un des deux oxygènes est de type  $\mu_2$ , partagé entre deux ions terbium. Cette connexion définit une fois de plus un dimère de terbiums décoré de part et d'autre par quatre molécules de DMF (Figure 234).

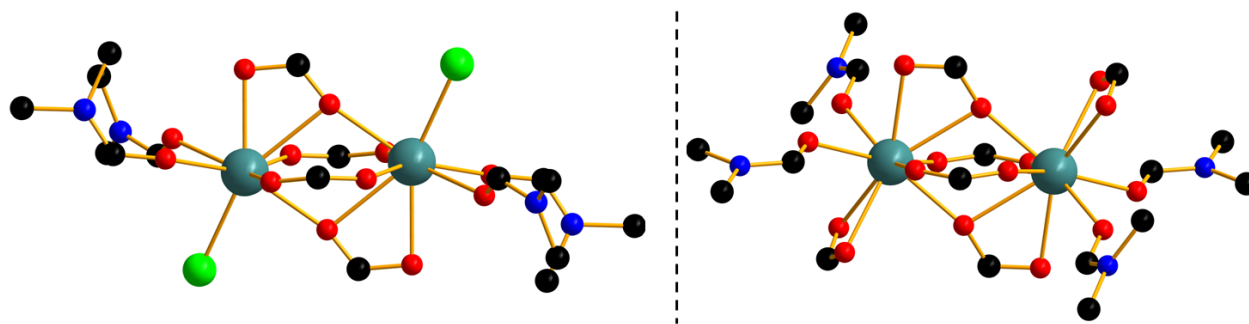


Figure 234 : Comparaison des deux dimères de terbium. Celui du MIL-165 (à gauche) et du MIL-166 (à droite).

Quatre des pinces carboxylates, comme pour le MIL-165 situées plutôt au centre du dimère se prolongent le long de l'axe c à travers le ligand OTz pour connecter un autre dimère (Figure 235). On retrouve alors la même chaîne de dimères connectés par 2x2 ligands du MIL-165. Toutefois, la dernière pince carboxylate vient cette fois augmenter la dimensionnalité du réseau en connectant deux chaînes entre elles.

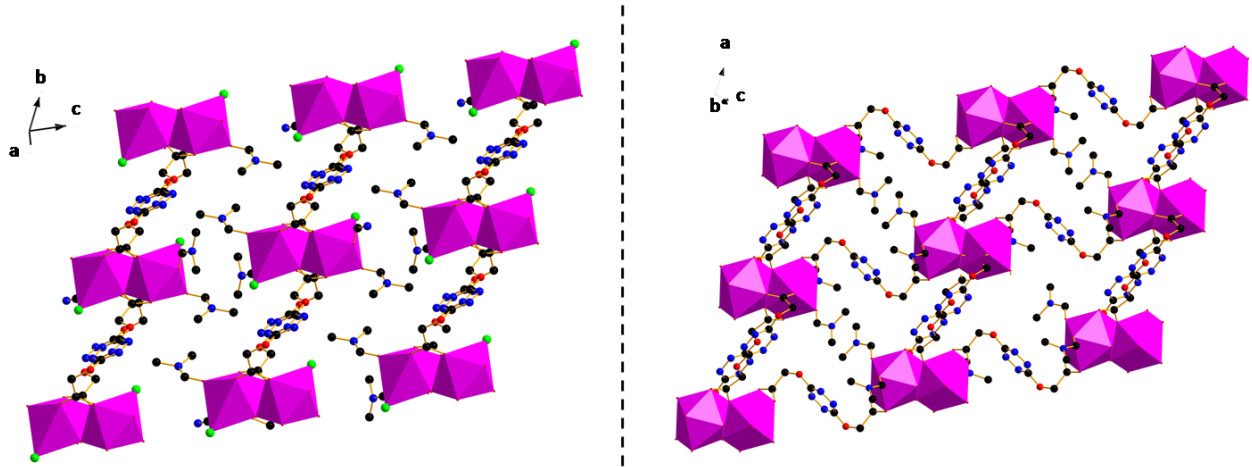


Figure 235 : Comparaison des deux structures 3D. Celles du MIL-165 (à gauche) et du MIL-166 (à droite).

En remplaçant un chlore, monotopique, par un ligand ditopique OTz<sup>2-</sup>, le MIL-166 devient alors un réseau bidimensionnel.

Le ligand équivalent à celui présent dans le MIL-165 a une géométrie assez similaire, avec une dissymétrie dans les angles de torsion de part et d'autre du ligand. Chaque angle est comparable avec celui rencontré dans le MIL-165.

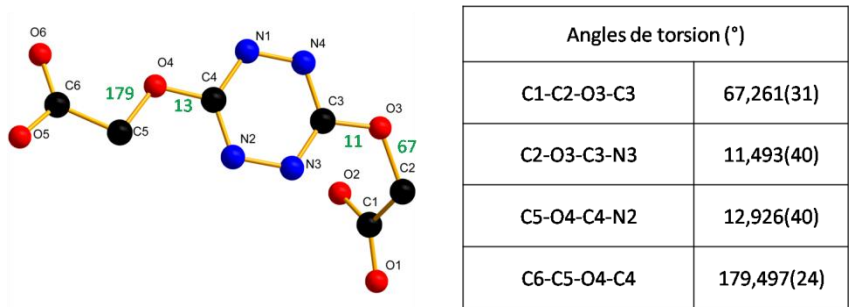


Figure 236 : Angles de torsion du premier ligand OTz, équivalent à celui du MIL-165, dans la structure MIL-166.

Le deuxième ligand, étant construit sur un demi-ligand, est de fait totalement symétrique de part et d'autre du cycle tétrazine. On retrouve alors les angles de torsion rencontrés précédemment avec notamment l'enchaînement de liaison C8-O9-C9-N5 quasi-plan.

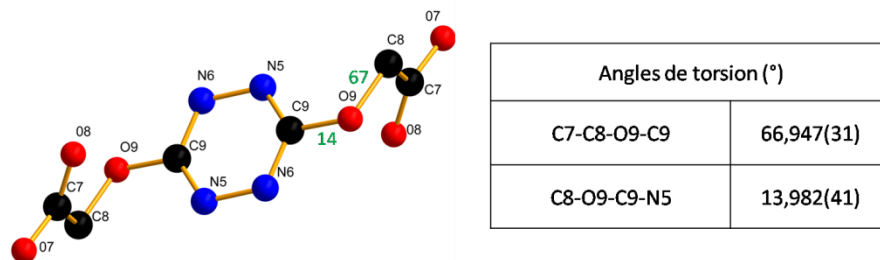
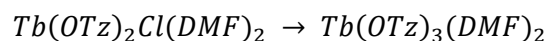


Figure 237 : Angles de torsion du deuxième ligand OTz, qui n'était pas présent dans le MIL-165, dans la structure MIL-166.

Les multiples points communs entre la structure de MIL-165 et celle du MIL-166 (sphère de coordination du terbium, dimères, chaînes de dimères et géométrie du ligand) laissent penser que la réaction conduisant au MIL-166 a eu lieu au sein de la structure du MIL-165. Toutefois, l'absence de porosité de ce dernier ne permet pas une réaction *in-situ*. Il semblerait alors qu'il y ait eut une dissolution partielle du solide dans le milieu réactionnel - une séparation des chaînes autorisée par les faibles interactions existantes entre elles - suivie d'une recondensation à travers l'élimination du chlore et la complexation du nouveau ligand OTz :



- Infrarouge

Lorsqu'on compare le spectre IR du MIL-166 à celui du MIL-165 dont il est issu (Figure 238), on peut aisément remarquer des bandes de vibrations qui sont apparues et d'autres qui ont disparu, signe qu'il ne s'agit pas de la même phase. Il existe toutefois toujours des bandes de vibration communes dont une attribuable à une fonction carboxylate du ligand OTz (vers 1610 cm<sup>-1</sup>) et deux bandes associées au DMF (à 1650 et 1680 cm<sup>-1</sup>).

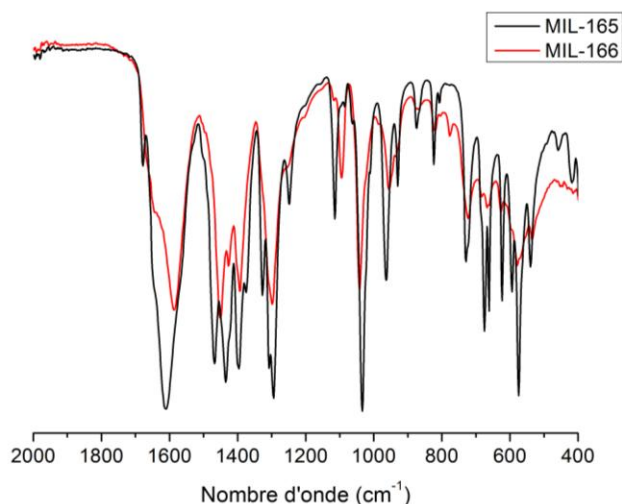


Figure 238 : Spectres infrarouge du MIL-165(Tb), en noir, et du MIL-166(Tb), en rouge.

## 2-5- Flexibilité du ligand OTz : commentaires

Les différentes structures ont permis d'explorer les différentes conformations que pouvaient adopter le ligand OTz. La molécule possède quatre degrés de liberté au niveau des angles de torsion. Deux d'entre eux sont assez peu exploités par la molécule, en tout cas dans les structures que nous avons pu résoudre. En effet, les liaisons C-O-C-N reste généralement dans le même plan, l'angle dièdre correspondant restent inférieur à 15°. Cette conformation se retrouve aussi dans la tétrazine pure cristallisée (dans l'acétone) dont la structure a été résolue par diffraction RX sur monocristal. A l'inverse, les angles de torsion le long des liaisons C-C-O-C ont une plus grande variété de valeurs et c'est à travers cette partie du ligand que la tétrazine exprime sa flexibilité (Figure 239).

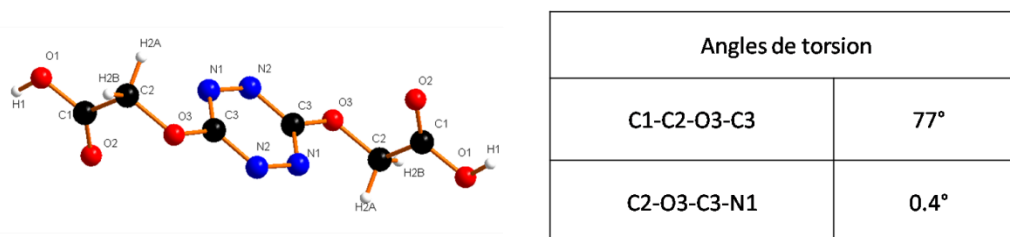


Figure 239 : Angles de torsion du ligand H<sub>2</sub>OTz en phase pure cristalline.

L'analyse de la structure du ligand pur en phase cristalline permet aussi de retrouver un caractère de la tétrazine rencontré avec les autres structures : l'absence d'interactions, même faibles, entre les cycles tétrazine (Figure 240a et b). En effet, dans le cas du ligand pur, c'est l'établissement de liaisons hydrogène entre les acides carboxyliques avec formation d'un cycle à six atomes qui est la force motrice de la cristallisation (Figure 240c).

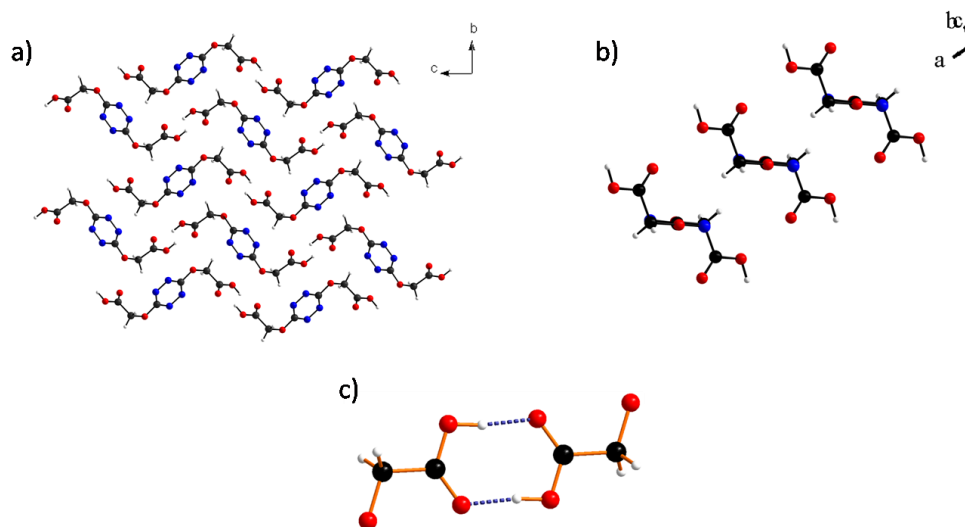


Figure 240 : a) Vue de la structure du ligand H<sub>2</sub>OTz cristallisé selon a. b) Vue selon un axe inscrit dans le plan du cœur tétrazine. c) Cycle à six atomes formé par les deux liaisons hydrogène entre deux molécules H<sub>2</sub>OTz.

## 2-6- Propriétés spectroscopiques des solides

### 2-6-1- MIL-162 et MIL-164

Lorsque les solides sont placés sous une lampe UV, la simple observation visuelle permet de remarquer une différence de fluorescence de la tétrazine selon le cation contenu dans le MOF. Si la fluorescence est bien visible pour les solides à base de lanthane ou d'euprôm, il y a une absence totale de fluorescence pour les solides contenant du néodyme. Le composé du praséodyme présente une fluorescence intermédiaire entre ces deux cas extrêmes. Le phénomène est identique pour les deux phases contenant ces cations : le MIL-162 et le MIL-164 (voir Figure 241). La luminescence du lanthanide, pour l'euprôm notamment, n'est pas observée (ce qui sera confirmé par les mesures de fluorescence).

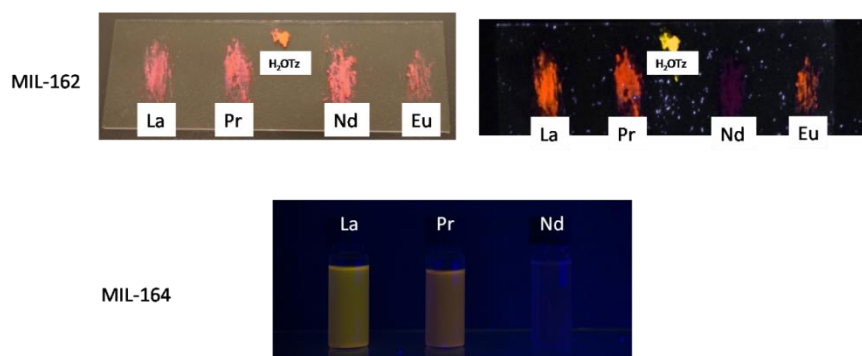


Figure 241 : En haut à gauche : solide MIL-162(La/Pr/Nd/Eu) et ligand H<sub>2</sub>OTz à la lumière du jour. En haut à droite : sous UV (excitation à 320 nm). En bas MIL-164(La/Pr/Nd) en suspension dans l'éthanol sous UV (360 nm).

Afin d'étudier les propriétés spectroscopiques de ces solides, une suspension de chacun d'entre eux dans l'éthanol à une concentration massique de 0.22 g.L<sup>-1</sup> a été préparée.

Sur la phase MIL-164, la fluorescence stationnaire confirme quantitativement ce qui avait été observé. Toutes conditions expérimentales étant égales par ailleurs (concentration, paramètres de mesure), le spectre de fluorescence du MIL-164(La) présente une intensité trois fois plus importante que le MIL-164(Pr). Le MIL-164(Nd) a lui une fluorescence quasi-nulle par comparaison aux deux autres (voir Figure 242). Le maximum d'émission de fluorescence de la tétrazine dans ces structures est décalé de 10 nm vers le rouge.

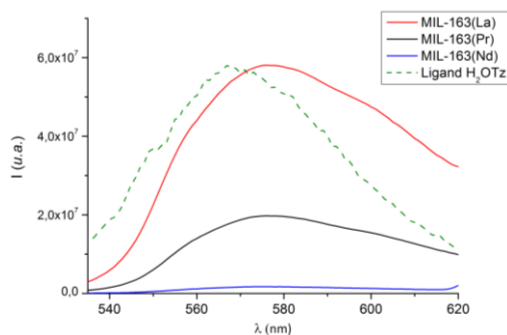


Figure 242 : Spectres de fluorescence des solides MIL-164(Ln) et du ligand H<sub>2</sub>OTz à l'état solide. (Excitation à 320 nm).

Pour les deux phases MIL-162 et MIL-164, le rendement quantique a aussi été déterminé en utilisant la sphère d'intégration. Dans le cas du MIL-162/164(Nd), le spectre du rayonnement diffusé montre bien une absorption par le solide mais qui est suivie par une émission de fluorescence trop faible pour être quantifiée, se situant en-dessous de la sensibilité du dispositif (Figure 243).

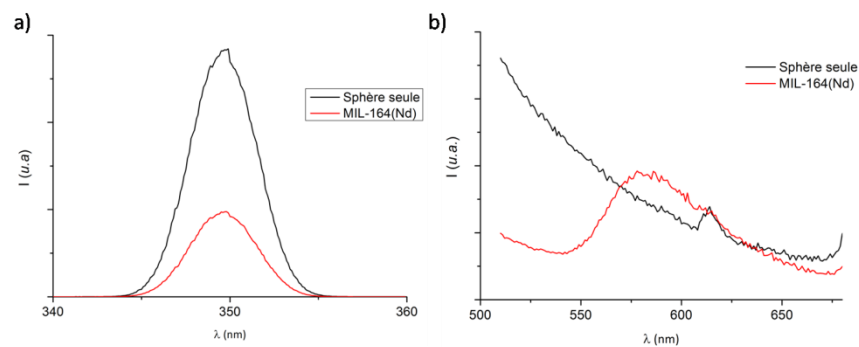


Figure 243 : A gauche : Spectres de diffusion de la lumière collectés par la sphère d'intégration vide (en noir) et avec une suspension de MIL-164(Nd) (en rouge). A droite : Spectres de fluorescence collectés par la sphère d'intégration vide (en noir) et avec une suspension de MIL-164(Nd) (en rouge). (Excitation à 350 nm).

L'ensemble des résultats est détaillé dans le tableau suivant:

Tableau 33 : Rendement quantique de fluorescence (%) pour les solides MIL-162/-164(Ln).

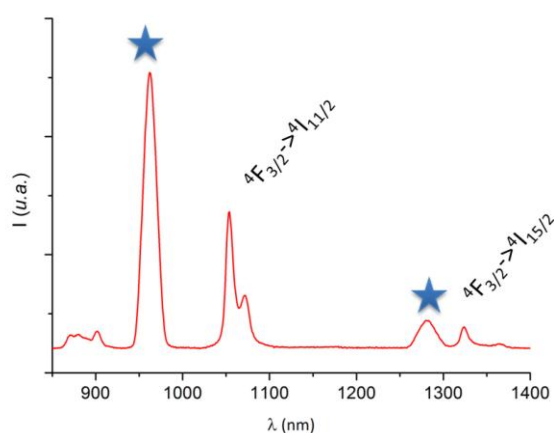
	MIL-162	MIL-164
La	1,4	2,1
Pr	0,7	0,9
Nd	Inferieur au seuil de détection	Inferieur au seuil de détection
Sm	1,2	-
Eu	1,0	-

Ces valeurs, (à confirmer dans le cas de l'euprium et du samarium) montrent alors qu'il y a peu d'influence de la structure sur les propriétés de fluorescence de la tétrazine. Les performances en rendement quantique dépendent essentiellement du cation sur lequel est construit le MOF. Par comparaison avec la tétrazine seule, le rendement quantique est inférieur à celui de la tétrazine en solution (15 %) mais pour les phases au lanthane, le rendement quantique est supérieur à celui observé dans le cas de la tétrazine pure à l'état solide (1,3 %). Si la différence est trop faible pour conclure avec certitude, elle peut toutefois s'expliquer ne comparant la distance inter-fluorophore (distance entre les deux carbones des cœurs tétrazine les plus proches) entre le MIL-164 (environ 3,5 Å) et dans le ligand cristallisé (environ 3,2 Å)

Afin d'expliquer l'absence de fluorescence des phases à base de néodyme, un spectre d'émission a été enregistré dans le proche infrarouge. Le spectre montre bien des pics d'émission correspondant aux transitions de l'ion néodyme (voir Figure 244). L'hypothèse d'un transfert d'énergie entre la tétrazine et l'ion est alors confirmée. Cet échange d'énergie passe sans doute par l'état triplet de la tétrazine. Celui-ci n'a pas été déterminée pour cette tétrazine mais des études sur d'autres tétrazines ont montré



qu'il se situe vers une énergie de 700 nm/13 000 cm<sup>-1</sup>. Les états  $^4F_{3/2}$ , généralement émissifs et avec une énergie d'environ 11 000 cm<sup>-1</sup> peuvent être peuplés, ce qui éteint de fait la fluorescence de la tétrazine en fournissant une voie de désexcitation alternative. De même, le praséodyme possède des états dont les niveaux d'énergie sont assez proches pour pouvoir donner lieu à un transfert d'énergie, entre les états triplets ou entre les états singulets. Ceci peut expliquer le rendement quantique moindre par comparaison aux structures construites sur le lanthane. Le transfert d'énergie peut être partiel et la fluorescence de la tétrazine est encore une voie de désexcitation exploitée. Les niveaux singulets peuvent être aussi trop proches pour pouvoir éviter un rétro-transfert ce qui explique qu'il n'y ait pas un transfert totale de l'énergie entraînant une extinction totale de la fluorescence de la tétrazine. Des expériences complémentaires (fluorescence résolue en temps par exemple) pourraient nous aider à assigner un mécanisme.



*Figure 244 : Spectre de fluorescence dans la zone proche infrarouge d'une suspension de MIL-164(Nd). Les étoiles indiquent des artefacts de mesure liés à la mesure des harmoniques du réseau monochromateur de la lumière diffusée. (Excitation à 320 nm).*

#### 2-6-2- MIL-165 et MIL-166

Comme précédemment, des suspensions des solides MIL-165(Tb) et MIL-166(Tb) dans l'éthanol à une concentration de 0,23 g.L<sup>-1</sup> sont préparées afin d'évaluer le rendement quantique absolu grâce à une sphère d'intégration. Le spectre d'émission après excitation à 350 nm montrent bien dans les deux cas la fluorescence de la tétrazine (Figure 245). Aucune luminescence liée au cation terbium n'a été enregistrée.

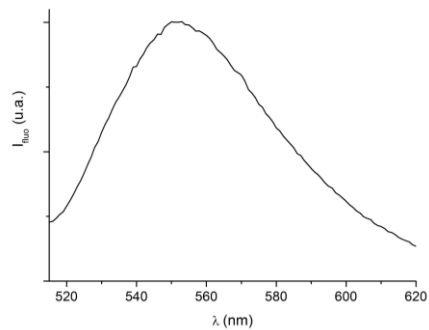


Figure 245 : Spectre d'émission d'une suspension de MIL-165(Tb) dans l'éthanol. (Excitation à 350 nm).

Tandis que le MIL-165(Tb) a un rendement quantique de fluorescence de 1,2 %, le MIL-166 a un rendement quantique évalué à 1,8 %. La précision de la mesure de rendement quantique par la sphère d'intégration ne permet pas de discriminer avec certitude deux rendements quantiques aussi proches, et relativement faibles. En considérant tout de même que le MIL-166 a un rendement quantique supérieur au MIL-165, alors nous pouvons conclure que les tétrazines dans le MIL-166 convertissent légèrement mieux les photons absorbés sous forme de rayonnement en fluorescence que dans le MIL-165. S'il s'agit d'un effet de la structure, il semblerait que les tétrazines du MIL-166 souffrent moins d'interactions délétères à la fluorescence que le MIL-165. En considérant par exemple les interactions cœur-cœur des tétrazines comme nuisant à la fluorescence, alors les tétrazines du MIL-166 sont en effet plus éloignées les unes des autres (distantes de 7,3 et 10,8 Å) que celles du MIL-165 (distantes de 3,5 Å).

## Conclusion

Dans ce travail, la grande versatilité des terres rares a été exploitée afin de synthétiser différentes structures hybrides à base de la tétrazine OTz. Les composés obtenus sont résumés dans le [Tableau 34](#).

Tableau 34 : Résumé des solides à base de terres rares et de OTz synthétisés.

	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy
MIL-162	■	■	■	■	■	■	■
MIL-164	■	■	■	-	■	■	■
MIL-165	■	■	■	-	■	■	■
MIL-166	■	■	■	-	■	■	-

- : Synthétisé et pur
- : Synthétisé mais observé en mélange
- : Impossible à obtenir
- : Synthèse non-réalisée

Comme souvent avec les MOFs à base de lanthanides, les structures ne se sont pas révélées microporeuses et ne peuvent pas être exploitées pour la détection. Un test simple d'ajout de N-N'-diméthylaniline (en quantité très importante) à un de ces solides n'a pas conduit à une adsorption et aucune extinction de la fluorescence n'a été observée. De plus, les structures ne sont pas stables en milieu aqueux, les solides se dissolvant très rapidement lorsqu'ils sont plongés dans l'eau à température ambiante.

Cependant, la synthèse de plusieurs familles de solides a permis d'étudier l'influence de la structure sur la fluorescence de la tétrazine, notamment afin de la comparer aux situations où elle est à l'état pur en solution ou en phase solide. Tout d'abord, il ressort que la nature du cation joue un rôle très important dans l'expression de la fluorescence de la tétrazine. Pour les structures MIL-162 et MIL-164, c'est en effet l'occurrence ou non de transfert d'énergie entre la tétrazine et le cation qui vont contrôler le rendement quantique de fluorescence. L'effet de l'arrangement structural est alors secondaire. Dans le cas des MIL-165 et MIL-166, une légère influence de la structure peut être observée. Dans tous les cas, même les solides ayant le plus haut rendement quantique n'arrivent pas à atteindre des performances comparables à celles de la tétrazine "isolée" en solution. Les interactions à l'état solide restent délétères pour sa fluorescence.

Enfin, la réaction post-synthèse qui a conduit au MIL-166 à partir du MIL-165 reste assez originale et surprenante. Il pourrait être intéressant de continuer ce travail en incluant d'autres types de ligands, même si les premiers essais montrent des résultats moins concluants qu'avec la tétrazine OTz. On pourrait par exemple envisager d'inclure un autre fluorophore afin de moduler la couleur d'émission.

Les propriétés magnétiques de ces solides n'ont pas encore été étudiées mais des mesures ont été planifiées afin de voir notamment s'il existe un couplage entre les dimères de terres rares dans les structures rencontrées.

## Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était d'élaborer de nouveaux solides hybrides poreux contenant des dérivés de tétrazine afin d'exploiter, entre autres, les propriétés de fluorescence de celles-ci. La volonté d'obtenir des solides utilisables en conditions réelles, tel que les milieux aqueux, nous a poussé à nous intéresser aux tétrazines fonctionnalisées par des groupements acides carboxyliques, et à construire à partir de ces ligands des MOFs robustes à base de cation tri- ou tétravalents tels que l'aluminium et le zirconium.

A partir d'un premier ligand, un acide tétrazine dicarboxylique  $H_2STz$  présentant un lien soufre, un nouveau solide hybride à base de zirconium, le MIL-161, a pu être synthétisé et caractérisé. Ce solide flexible s'est révélé intéressant sur certains points : sa structure est capable d'adsorber des molécules (tant que celles-ci n'excèdent pas une taille limite) en phase liquide, et sa flexibilité permet de confirmer cette adsorption grâce notamment à la diffraction RX. Les limites intrinsèques de la tétrazine soufrée en tant que fluorophore (rendement quantique de fluorescence faible et temps de vie de fluorescence assez court) font que le MIL-161 ne s'est pas révélé être un capteur performant (en terme de sensibilité) pour la détection de molécules aromatiques riches en électrons, telles que les amines aromatiques ou le phénol. Cependant, ce premier travail a mis en avant des propriétés que nous retrouverons dans les autres MOFs lorsqu'ils ont été évalués en tant que capteur. Tout d'abord, l'ouverture limitée des fenêtres d'accessibilité de la structure induit une discrimination par la taille : seules les molécules les plus petites peuvent s'adsorber dans la structure et induire une extinction de la fluorescence de la tétrazine. De plus, lorsque les expériences sont effectuées dans l'eau (car le MIL-161 s'est révélé être stable dans l'eau), une plus grande sensibilité du MOF comparativement au solvant organique a été démontrée. Cela démontre que le mécanisme gouvernant la détection est l'adsorption du *quencher* au sein de la structure, ce qui explique pourquoi une molécule organique, dont la pénétration dans le MOF, hydrophobe, est favorisée en milieu aqueux par rapport aux solvants organiques, entraîne une extinction plus efficace de la fluorescence.

Fort de ces résultats, le travail s'est tourné vers une tétrazine intrinsèquement meilleur fluorophore que la tétrazine précédente. Construite sur un lien oxygéné, le ligand  $H_2OTz$  est en effet plus sensible aux molécules riches en électrons. Face à l'impossibilité d'obtenir un MOF à base de zirconium ou d'aluminium à partir de ce ligand, une stratégie alternative a été adoptée. En construisant un MOF à partir de deux ligands, dont la tétrazine, et des cations  $Zr^{4+}$  et  $Al^{3+}$ , cette stratégie vise à tirer le meilleur parti de chacun des protagonistes. Le premier ligand va assurer, avec le cation, la construction d'un MOF bien cristallisé, relativement stable et poreux (ou au moins accessible aux molécules en phase liquide). La tétrazine va de son côté apporter ses propriétés de luminescence et de sensibilité aux composés riches en électrons. Cette méthode a été appliquée à quatre MOFs, deux connus – le MIL-140C et l'UiO-67 – et deux dont la structure n'a pas encore été déterminée – la Phase 2 et le MIL-53(PDac). Les études spectroscopiques de ces solides ont montré que la tétrazine reste optiquement active dans ces MOFs, c'est-à-dire encore fluorescente avec un temps de vie légèrement diminué par rapport à la tétrazine seule en solution. Cependant on observe des variations d'efficacité de fluorescence de la tétrazine en fonction de la structure dans laquelle elle est incluse qui sont attribuables aux différences

d'environnement. Lorsque ces solides ont été évalués en tant que capteurs pour la détection de molécules riches en électrons, l'un d'entre eux s'est révélé plus efficace que la tétrazine seule en solution, et ceci grâce au même phénomène mis en évidence avec le MIL-161 : l'adsorption des molécules de *quencher* étant le résultat de la balance entre les caractères hydrophile/hydrophobe du MOF, du solvant et du *quencher*, il est logique que l'adsorption de *quenchers* organiques dans des structures relativement hydrophobes entraîne une sensibilité exacerbée lorsque la détection a lieu dans l'eau.

Enfin, la dernière partie de ce travail s'est focalisée sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux solides à base de terres rares et de  $\text{H}_2\text{OTz}$  en prenant avantage de la réactivité et de la flexibilité conformationnelle du ligand. Plusieurs phases cristallines ont alors été isolées et la structure de certaines d'entre elles résolues. L'étude des différentes structures nous a montré que la tétrazine  $\text{H}_2\text{OTz}$  peut adopter différentes conformations par ses multiples degrés de liberté. Cette variabilité conformationnelle fournit une piste pour expliquer la différence de résultats obtenus pour les mêmes synthèses effectuées avec  $\text{H}_2\text{STz}$  ou  $\text{H}_2\text{OTz}$  : cette dernière est peut être trop flexible pour assurer l'application du principe d'isoréticularité. Ensuite, l'observation des structures obtenues révèle l'absence d'interactions inter-ligand spécifiques (par exemple de type  $\pi$ - $\pi$ ) entre les tétrazines. Ainsi, les cœurs tétrazines se retrouvent assez isolés et éloignés les uns des autres. Ceci permet d'expliquer les résultats obtenus en fluorescence. A part lorsque le cation utilisé permet un transfert d'énergie de l'état triplet de la tétrazine vers le cation, délétère à la fluorescence de OTz, il y a peu de différences selon les structures étudiées. L'influence de la structure sur les propriétés des fluorophores à l'état solide est d'habitude un phénomène classiquement observé.

Afin de poursuivre ce travail, trois structures restent donc à élucider et des interrogations demeurent sur la réactivité chimique des ligands tétrazines. Pour comprendre la différence de réactivité entre les tétrazines  $\text{H}_2\text{OTz}$  et  $\text{H}_2\text{STz}$ , quelques expériences peuvent être envisagées. La synthèse d'un MOF avec deux autres ligands (flexible et de structure analogue - [Figure 246](#)) pourrait nous permettre de cerner à quel point la flexibilité gouverne la cristallisation et l'obtention de la phase MIL-161.

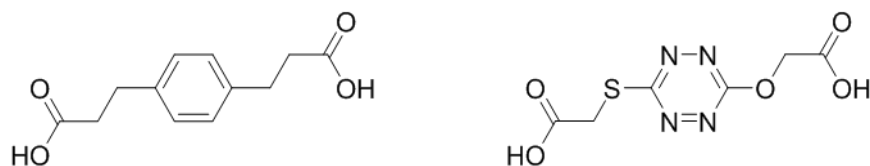


Figure 246 : Deux ligands potentiellement exploitables pour comprendre les facteurs gouvernant l'obtention du MIL-161.

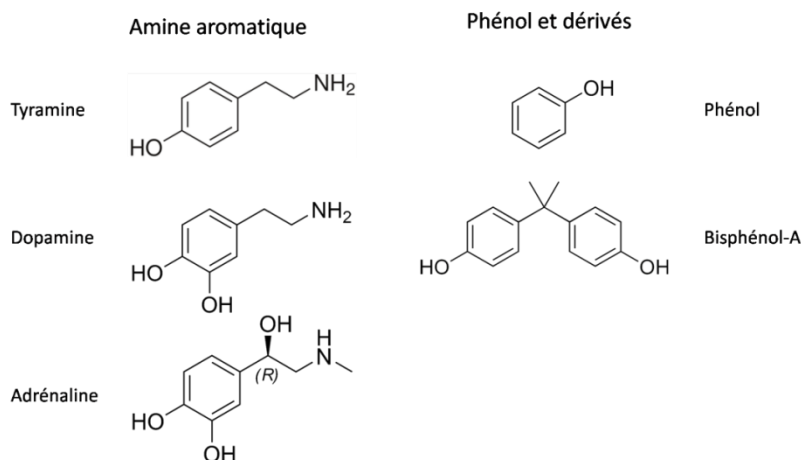
Sur la Phase 2 (PDAC/Zr), un embryon de résolution structurale a été initié sur des données de diffraction par les poudres. En parallèle de ce travail, un retour à la synthèse et son optimisation doit être exploré (notamment l'utilisation d'un modulateur de croissance qui n'a pas été testé sur ce système). Pour le MIL-53(PDac), là-encore la résolution se base pour le moment sur les données de diffraction poudre. Toutefois, s'il s'avère qu'il est difficile d'aboutir à un modèle structural convenable, passer par la modélisation devra être envisagé. Cela a en effet beaucoup été pratiqué sur les systèmes analogues du MIL-53 et l'efficacité de cette méthode est éprouvée. Enfin, pour le MIL-162 ( $\text{OTz/La}$ ), même la résolution sur poudre est compromise par la qualité des jeux de données disponibles. Il faut

impérativement explorer de nouvelles conditions de synthèse (micro-onde, utilisation d'un modulateur, solvant...) pour améliorer la cristallinité.

Ensuite, sur l'ensemble des phases explorées, des expériences complémentaires permettraient de mieux caractériser nos systèmes. Tout d'abord, pour les MOFS dopés, des expériences de RMN  $^{13}\text{C}$  solide pourraient permettre de mettre en avant des interactions entre les fluorophores. Il faudrait alors sans doute utiliser des ligands enrichis en  $^{13}\text{C}$ , surtout sur la tétrazine OTz, qui est le ligand minoritaire. Par exemple, l'acide glycolique enrichi à partir duquel est synthétisée la tétrazine est d'un coût raisonnable. Dans le même esprit, des mesures d'anisotropie de fluorescence seraient un moyen de mettre en évidence des interactions entre les fluorophores (transfert d'énergie) et pourraient renseigner sur l'environnement dans lequel est situé la tétrazine. Enfin, afin de déterminer et mieux comprendre les mécanismes de *quenching* mis en œuvre dans le MOF qui ne peuvent pas être décrit par un modèle de diffusion dynamique comme pour la tétrazine seule en solution, des expériences de fluorescence résolues en temps en présence de *quencher* seraient intéressantes à mener. D'autres expériences permettrait de mieux caractériser l'adsorption des *quenchers* : faire le lien entre quantité adsorbée (dosage HPLC, UV-Vis?) et *quenching*, vérifier la réversibilité de l'adsorption, contrôler la stabilité des phases après exposition aux *quenchers*...

Pour les MOFs les plus intéressants, les essais pourraient être étendus à d'autre molécules riches en électrons à détecter (bioamine ou bisphénol par exemple - [Figure 247](#)). La sélectivité et la sensibilité devront aussi être évaluées dans des milieux plus complexes (mélange de *quenchers*, milieux mimant des conditions réelles).

Les perspectives peuvent aussi être étendues à des problématiques de mise en forme selon l'application envisagée. Dans l'idée d'une détection de gaz, la réalisation de films minces est un pré-requis. Cela nécessiterait toutefois un travail pour adapter les conditions de synthèse pour avoir soit des nanoparticules pour couvrir par dépôt (*spin-coating* ou *dip-coating*) une surface, soit une croissance directe sur le substrat. Ce serait aussi l'occasion de mieux caractériser la forme et la taille de particules obtenues car nous avons vu que ces deux paramètres semblaient influencer sur les propriétés photophysiques de nos MOFs. Dans le cas d'une détection en phase liquide, le système pourrait être intégré dans un dispositif microfluidique, par exemple sous forme de cartouche (détection par accumulation).



*Figure 247 : Molécules pouvant être potentiellement détectées par la tétrazine et les MOFs développés.*

Les solides obtenus pourraient aussi être mieux caractérisés d'un point de vue électrochimique. Savoir si les tétrazines peuvent être réduites ou trouver un moyen de le faire (en exploitant la porosité pour adsorber des électrolytes) trouve son intérêt dans les propriétés d'électrofluorochromisme des tétrazines. Car, outre la porosité et l'utilisation en tant que capteurs, ces MOFs contenant des tétrazines sont plus généralement des dispositifs émissifs relativement intéressants. Plus particulièrement, les MOFs dopés contenant deux fluorophores (le MIL-140C et l'UiO-67) pourraient être utilisés comme des fluorophores émettant une lumière blanche en ajustant finement le taux de dopage.

## Références bibliographiques

- [1] B. Valeur, *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*, **2001**.
- [2] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, **2006**.
- [3] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- [4] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047–3049.
- [5] H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber.BunsegenesPhysChem* **1963**, *67*, 711.
- [6] M. K. Singh, H. Pal, A. V. Sapre, *Photochem. Photobiol.* **2000**, *71*, 300–306.
- [7] J. B. Birks, L. G. Christophorou, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 401–410.
- [8] Y. Sonoda, Y. Shimoi, M. Goto, N. Tohnai, M. Kanesato, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 566–578.
- [9] H. Langhals, R. Ismael, O. Yuruk, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5435–5441.
- [10] Y. Ooyama, K. Yoshida, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1204.
- [11] Y. Ooyama, T. Okamoto, T. Yamaguchi, T. Suzuki, A. Hayashi, K. Yoshida, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 7827–7838.
- [12] S.-Y. Park, Y. Kubota, K. Funabiki, M. Shiro, M. Matsui, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1131–1135.
- [13] K. Shirai, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes Pigments* **1999**, 95–101.
- [14] T.-T. Vu, Thèse, **2011**.
- [15] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- [16] J. R. Babendure, S. R. Adams, R. Y. Tsien, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14716–14717.
- [17] Y.-T. Wu, M.-Y. Kuo, Y.-T. Chang, C.-C. Shin, T.-C. Wu, C.-C. Tai, T.-H. Cheng, W.-S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9891–9894.
- [18] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, B. Z. Tang, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2001**, 1740–1741.
- [19] G. Clavier, P. Audebert, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3299–3314.
- [20] A. Pinner, *Chem Ber* **1897**, *30*, 1871.
- [21] N. O. Abdel, M. A. Kira, M. N. Tolba, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3871–3872.
- [22] J. Yang, M. R. Karver, W. Li, S. Sahu, N. K. Devaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5222–5225.
- [23] R. Stollé, *J Für Prakt Chem* **1906**, *73*, 277–287.
- [24] M. D. Coburn, G. A. Buntain, B. W. Harris, M. A. Hiskey, K.-Y. Lee, D. G. Ott, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 2049–2050.
- [25] A. Kotschy, Z. Novák, B. Bostai, M. Csékei, K. Lörincz, *HETEROCYCLES* **2003**, *60*, 2653.
- [26] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 1329–1332.
- [27] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Energ. Mater.* **1999**, *17*, 357–377.
- [28] M. D. Helm, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4278.
- [29] Q. Zhou, P. Audebert, G. Clavier, F. Miomandre, J. Tang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 7193.
- [30] S. G. Tolshchina, R. I. Ishmetova, N. K. Ignatenko, A. V. Korotina, I. N. Ganebnykh, V. A. Ol'shevskaya, V. N. Kalinin, G. L. Rusinov, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 985–991.
- [31] M. J. Tucker, J. R. Courter, J. Chen, O. Atasoylu, A. B. Smith, R. M. Hochstrasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3612–3616.
- [32] Y.-H. Gong, P. Audebert, G. Clavier, F. Miomandre, J. Tang, S. Badré, R. Méallet-Renault, E. Naidus, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1235.
- [33] Y.-H. Gong, F. Miomandre, R. Méallet-Renault, S. Badré, L. Galmiche, J. Tang, P. Audebert, G. Clavier, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 6121–6128.
- [34] G. L. Rusinov, N. I. Latosh, I. N. Ganebnykh, R. I. Ishmetova, N. K. Ignatenko, O. N. Chupakhin, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 757–765.



- [35] E. Jullien-Macchi, C. Allain, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, L. Galmiche, J.-F. Audibert, M. Berhe Desta, R. B. Pansu, P. Audebert, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 3401.
- [36] P. Audebert, F. Miomandre, G. Clavier, M.-C. Vernières, S. Badré, R. Méallet-Renault, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 5667–5673.
- [37] B. Venkateswara Rao, S. Dhokale, P. R. Rajamohanan, S. Hotha, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10808.
- [38] P. Audebert, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 144–147.
- [39] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Energ. Mater.* **1999**, *17*, 357–377.
- [40] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, R. D. Gilardi, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2889–2891.
- [41] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, D. L. Naud, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, *29*, 209–215.
- [42] R. A. Carboni, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4342–4346.
- [43] A. M. Prokhorov, D. N. Kozhevnikov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 1153–1176.
- [44] J. C. González-Gómez, L. Santana, E. Uriarte, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4805–4810.
- [45] N. K. Devaraj, R. Weissleder, S. A. Hilderbrand, *Bioconjug. Chem.* **2008**, *19*, 2297–2299.
- [46] Z. Li, J. Ding, N. Song, J. Lu, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13160–13161.
- [47] D. K. Hwang, R. R. Dasari, M. Fenoll, V. Alain-Rizzo, A. Dindar, J. W. Shim, N. Deb, C. Fuentes-Hernandez, S. Barlow, D. G. Bucknall, P. Audebert, S. R. Marder, B. Kippelen, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4445–4450.
- [48] J. Malinge, C. Allain, L. Galmiche, F. Miomandre, P. Audebert, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4599–4605.
- [49] J. Malinge, C. Allain, A. Brosseau, P. Audebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8534–8537.
- [50] C. Prete, L. Galmiche, F.-G. Quenum-Possy-Berry, C. Allain, N. Thiburce, T. Colard, *Forensic Sci. Int.* **2013**, *233*, 104–112.
- [51] P. Audebert, F. Miomandre, *Chem Sci* **2013**, *4*, 575–584.
- [52] Y. Kim, E. Kim, G. Clavier, P. Audebert, *Chem. Commun.* **2006**, 3612.
- [53] S. Seo, Y. Kim, Q. Zhou, G. Clavier, P. Audebert, E. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3556–3561.
- [54] Y. Kim, E. Kim, G. Clavier, P. Audebert, *Chem. Commun.* **2006**, 3612.
- [55] O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 784–785.
- [56] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 127–139.
- [57] J. Poppe, M. Moscherosch, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2640–2643.
- [58] M. Glöckle, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3072–3074.
- [59] G. Férey, *Chem Soc Rev* **2008**, *37*, 191–214.
- [60] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [61] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [62] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857–10859.
- [63] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- [64] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–6651.
- [65] T. Chalati, P. Horcajada, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, *J Mater Chem* **2011**, *21*, 2220–2227.
- [66] A. García Márquez, A. Demessence, A. E. Platero-Prats, D. Heurtaux, P. Horcajada, C. Serre, J.-S. Chang, G. Férey, V. A. de la Peña-O’Shea, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5165–5174.
- [67] U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse, H. Wessel, **2005**, WO 2005/ 049892.
- [68] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2580–2582.
- [69] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- [70] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.

- [71] J. An, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. Pohl, J. I. Yeh, N. L. Rosi, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 604.
- [72] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4184–4185.
- [73] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15016–15021.
- [74] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705–714.
- [75] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 109.
- [76] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13519–13526.
- [77] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. - Eur. J.* **2004**, 10, 1373–1382.
- [78] E. V. Anokhina, M. Vougo-Zanda, X. Wang, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15000–15001.
- [79] M. Vougo-Zanda, J. Huang, E. Anokhina, X. Wang, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11535–11542.
- [80] F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2008**, 4732.
- [81] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 281–284.
- [82] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1127–1136.
- [83] C. Martí-Gastaldo, D. Antypov, J. E. Warren, M. E. Briggs, P. A. Chater, P. V. Wiper, G. J. Miller, Y. Z. Khimyak, G. R. Darling, N. G. Berry, M. J. Rosseinsky, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 343–351.
- [84] C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11892–11901.
- [85] N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10575–10612.
- [86] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4369–4381.
- [87] C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather, X. Wang, V. Nesterov, A. F. Venero, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18094–18097.
- [88] T.-H. Chen, I. Popov, O. Zenasni, O. Daugulis, O. Š. Miljanić, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6846.
- [89] J. G. Nguyen, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4560–4561.
- [90] J. M. Taylor, R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14338–14340.
- [91] V. Guillermin, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9267–9271.
- [92] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15834–15842.
- [93] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 782–835.
- [94] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 5657–5678.
- [95] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 5594–5617.
- [96] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4369–4381.
- [97] S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 6116–6140.
- [98] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 869–932.
- [99] B. Van de Voorde, B. Bueken, J. Denayer, D. De Vos, *Chem Soc Rev* **2014**, 43, 5766–5788.

- [100] S. Zhou, X. Zou, F. Sun, H. Ren, J. Liu, F. Zhang, N. Zhao, G. Zhu, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 5338–5347.
- [101] T. Ben, C. Lu, C. Pei, S. Xu, S. Qiu, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 10250–10253.
- [102] Y. Liu, G. Zeng, Y. Pan, Z. Lai, *J. Membr. Sci.* **2011**, *379*, 46–51.
- [103] S. Aguado, C.-H. Nicolas, V. Moizan-Baslé, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, D. Farrusseng, *New J Chem* **2011**, *35*, 41–44.
- [104] N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244-245*, 444–456.
- [105] G. Xu, X. Zhang, P. Guo, C. Pan, H. Zhang, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3656–3657.
- [106] L. Alaerts, C. E. A. Kirschhock, M. Maes, M. A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. F. M. Denayer, D. E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4293–4297.
- [107] A. L. Nuzhdin, D. N. Dybtsev, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12958–12959.
- [108] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- [109] J. M. Falkowski, C. Wang, S. Liu, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8674–8678.
- [110] L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 838–846.
- [111] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364–3367.
- [112] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445–13454.
- [113] M.-H. Xie, X.-L. Yang, C. Zou, C.-D. Wu, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5318–5320.
- [114] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 361–378.
- [115] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.
- [116] G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 473–478.
- [117] V. Bon, I. Senkovska, I. A. Baburin, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1231–1237.
- [118] V. Bon, V. Senkovskyy, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8407.
- [119] D. Feng, W.-C. Chung, Z. Wei, Z.-Y. Gu, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, D. J. Darensbourg, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17105–17110.
- [120] D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10307–10310.
- [121] D. Feng, K. Wang, J. Su, T.-F. Liu, J. Park, Z. Wei, M. Bosch, A. Yakovenko, X. Zou, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 149–154.
- [122] P. Roy, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 6979–6985.
- [123] O. V. Gutov, W. Bury, D. A. Gomez-Gualdron, V. Krungleviciute, D. Fairen-Jimenez, J. E. Mondloch, A. A. Sarjeant, S. S. Al-Juaid, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 12389–12393.
- [124] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.
- [125] D. Feng, Z.-Y. Gu, Y.-P. Chen, J. Park, Z. Wei, Y. Sun, M. Bosch, S. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17714–17717.
- [126] T. Devic, C. Serre, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 6097–6115.
- [127] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695–5697.
- [128] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2565–2572.
- [129] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223–10230.
- [130] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.

- [131] I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98.
- [132] T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8*, 765–772.
- [133] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K. H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3664–3668.
- [134] F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699–8705.
- [135] BASF, **2008**, WO2008129051.
- [136] H. Reinsch, M. Krüger, J. Marrot, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1854–1859.
- [137] H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17–26.
- [138] C. Volklinger, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P. L. Llewellyn, G. Férey, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5783–5791.
- [139] T. Ahnfeldt, N. Stock, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 505–511.
- [140] S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7700.
- [141] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445–13454.
- [142] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 677–680.
- [143] K. M. L. Taylor-Pashow, J. D. Rocca, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14261–14263.
- [144] W. Morris, C. J. Doonan, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6853–6855.
- [145] M. Kim, S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 729–731.
- [146] T. Li, M. T. Kozlowski, E. A. Doud, M. N. Blakely, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11688–11691.
- [147] M. Kim, S. M. Cohen, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4096–4104.
- [148] Xu. Kong, H. Deng, F. Yan, J. Kim, J. A. Swisher, B. Smit, O. M. Yaghi, J. A. Reimer, *Science* **2003**, *341*, 882–885.
- [149] M. Kim, J. F. Cahill, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7629.
- [150] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232.
- [151] T. Devic, V. Wagner, N. Guillou, A. Vimont, M. Haouas, M. Pascolini, C. Serre, J. Marrot, M. Daturi, F. Taulelle, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *140*, 25–33.
- [152] W. Chen, J.-Y. Wang, C. Chen, Q. Yue, H.-M. Yuan, J.-S. Chen, S.-N. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 944–946.
- [153] J.-C. Dai, X.-T. Wu, Z.-Y. Fu, S.-M. Hu, W.-X. Du, C.-P. Cui, L.-M. Wu, H.-H. Zhang, R.-Q. Sun, *Chem. Commun.* **2002**, 12–13.
- [154] S. Zhang, Z. Wang, H. Zhang, Y. Cao, Y. Sun, Y. Chen, C. Huang, X. Yu, *Inorganica Chim. Acta* **2007**, *360*, 2704–2710.
- [155] X. Shan, F. Jiang, D. Yuan, H. Zhang, M. Wu, L. Chen, J. Wei, S. Zhang, J. Pan, M. Hong, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1484.
- [156] J.-H. Wang, M. Li, D. Li, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1793.
- [157] N. B. Shustova, B. D. McCarthy, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20126–20129.
- [158] J.-X. Wang, Q. Chen, N. Bian, F. Yang, J. Sun, A.-D. Qi, C.-G. Yan, B.-H. Han, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2219.
- [159] C.-Y. Sun, X.-L. Wang, X. Zhang, C. Qin, P. Li, Z.-M. Su, D.-X. Zhu, G.-G. Shan, K.-Z. Shao, H. Wu, J. Li, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–8.
- [160] J. R. Choi, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1101–1106.

- [161] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- [162] D. Banerjee, Z. Hu, J. Li, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10668.
- [163] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [164] J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, *Chem Soc Rev* **2011**, *40*, 926–940.
- [165] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
- [166] M. M. Wanderley, C. Wang, C.-D. Wu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9050–9053.
- [167] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Commun.* **2008**, 3642.
- [168] G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833.
- [169] M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. A. Gall, P. J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14404–14405.
- [170] L. E. Kreno, J. T. Hupp, R. P. Van Duyne, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 8042–8046.
- [171] W. Liu, T. Jiao, Y. Li, Q. Liu, M. Tan, H. Wang, L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2280–2281.
- [172] V. Bekiari, G. Pistolis, P. Lianos, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3189–3195.
- [173] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 500–503.
- [174] W.-G. Lu, L. Jiang, X.-L. Feng, T.-B. Lu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6997–6999.
- [175] K.-L. Wong, G.-L. Law, Y.-Y. Yang, W.-T. Wong, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1051–1054.
- [176] J.-M. Zhou, W. Shi, H.-M. Li, H. Li, P. Cheng, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 416–426.
- [177] J.-M. Zhou, W. Shi, N. Xu, P. Cheng, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8082–8090.
- [178] F. N. Shi, L. Cunha-Silva, L. Mafrá, T. Trindade, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 150–167.
- [179] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1693–1696.
- [180] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J. L. Jordá, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6476–6479.
- [181] K. C. Stylianou, R. Heck, S. Y. Chong, J. Bacsá, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4119–4130.
- [182] C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136–7144.
- [183] Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 168.
- [184] R. Haldar, R. Matsuda, S. Kitagawa, S. J. George, T. K. Maji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11772–11777.
- [185] W. Zhang, H. Huang, D. Liu, Q. Yang, Y. Xiao, Q. Ma, C. Zhong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 118–124.
- [186] S. Liu, Z. Xiang, Z. Hu, X. Zheng, D. Cao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6649.
- [187] S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4153–4155.
- [188] M. Venkateswarulu, A. Pramanik, R. R. Koner, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 6348–6352.
- [189] B. Joarder, A. V. Desai, P. Samanta, S. Mukherjee, S. K. Ghosh, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 965–969.
- [190] S. S. Nagarkar, A. V. Desai, S. K. Ghosh, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8915.
- [191] F.-Y. Yi, W. Yang, Z.-M. Sun, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23201.
- [192] F.-Y. Yi, Y. Wang, J.-P. Li, D. Wu, Y.-Q. Lan, Z.-M. Sun, *Mater Horiz* **2015**, *2*, 245–251.
- [193] J. Cui, Z. Lu, Y. Li, Z. Guo, H. Zheng, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7967.
- [194] A. Douvali, A. C. Tsiapis, S. V. Eliseeva, S. Petoud, G. S. Papaefstathiou, C. D. Malliakas, I. Papadas, G. S. Armatas, I. Margiolaki, M. G. Kanatzidis, T. Lazarides, M. J. Manos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1651–1656.
- [195] K.-K. Yee, N. Reimer, J. Liu, S.-Y. Cheng, S.-M. Yiu, J. Weber, N. Stock, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7795–7798.

- [196] Y. Hijikata, S. Horike, M. Sugimoto, M. Inukai, T. Fukushima, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3634–3642.
- [197] J. Cui, L. Huang, Z. Lu, Y. Li, Z. Guo, H. Zheng, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 2258.
- [198] Z. Chang, D.-S. Zhang, Q. Chen, R.-F. Li, T.-L. Hu, X.-H. Bu, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7555–7562.
- [199] P. Kar, M. G. B. Drew, C. J. Gómez-García, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1640–1649.
- [200] S. I. Vagin, A. K. Ott, S. D. Hoffmann, D. Lanzinger, B. Rieger, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 5845–5853.
- [201] J. Li, Y. Peng, H. Liang, Y. Yu, B. Xin, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2712–2719.
- [202] Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4172–4174.
- [203] J. Li, D. Jia, S. Meng, J. Zhang, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, C. Zhang, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 7914–7926.
- [204] A. J. Calahorra, A. Peñas-Sanjuan, M. Melguizo, D. Fairen-Jimenez, G. Zaragoza, B. Fernández, A. Salinas-Castillo, A. Rodríguez-Diéguez, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 546–548.
- [205] G. Nickerl, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem Commun* **2015**, *51*, 2280–2282.
- [206] J. E. Clements, J. R. Price, S. M. Neville, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10164–10168.
- [207] G. W. Bemis, R. R. Whittle, S. L. Mayo, R. A. Olofson, *Acta Crystallogr. C* **1984**, *40*, 2076–2078.
- [208] H. Wamhoff, H. W. Strobl, M. Jansen, M. Ralle, *Synthesis* **1992**, *1992*, 879–883.
- [209] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–6651.
- [210] F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y. K. Hwang, U.-H. Lee, S. R. Miller, T. Devic, J.-S. Chang, C. Serre, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2491–2500.
- [211] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1231–1235.
- [212] W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gándara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6443–6445.
- [213] H. Reinsch, I. Stassen, B. Bueken, A. Lieb, R. Ameloot, D. De Vos, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 331–337.
- [214] N. Planas, J. E. Mondloch, S. Tussupbayev, J. Borycz, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, C. J. Cramer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3716–3723.
- [215] Z.-J. Lin, J. Lü, M. Hong, R. Cao, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 5867–5895.
- [216] M. Taddei, F. Costantino, A. Ienco, A. Comotti, P. V. Dau, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1315.
- [217] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2246–2251.
- [218] J. Jurayj, M. Cushman, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8601–8614.
- [219] S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalieri, S. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud, S. Bordiga, *Phys Chem Chem Phys* **2012**, *14*, 1614–1626.
- [220] J. E. Mondloch, M. J. Katz, N. Planas, D. Semrouni, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8944.
- [221] M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem Sci* **2012**, *3*, 126–130.
- [222] M. Kim, S. M. Cohen, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4096–4104.
- [223] Q. Yang, S. Vaesen, M. Vishnuvarthan, F. Ragon, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, G. De Weireld, G. Maurin, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10210.
- [224] B. Gole, A. K. Bar, P. S. Mukherjee, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 2276–2291.
- [225] T. Tachikawa, J. R. Choi, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14090–14101.
- [226] P. V. Kamat, B. Patrick, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6829–6834.
- [227] P. V. Kamat, J. P. Chauvet, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1389–1394.

- [228] B. Van de Voorde, D. Damasceno Borges, F. Vermoortele, R. Wouters, B. Bozbiyik, J. Denayer, F. Taulelle, C. Martineau, C. Serre, G. Maurin, D. De Vos, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3159–3166.
- [229] A. J. Amoroso, S. J. A. Pope, *Chem Soc Rev* **2015**, *44*, 4723–4742.
- [230] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729–2755.
- [231] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- [232] S. Aime, A. Barge, M. Botta, J. A. Howard, R. Katakya, M. P. Lowe, J. M. Moloney, D. Parker, A. S. de Sousa, *Chem. Commun.* **1999**, 1047–1048.
- [233] T. Gunnlaugsson, J. P. Leonard, K. Sénéchal, A. J. Harte, *Chem. Commun.* **2004**, 782.
- [234] M. A. Mortellaro, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7414–7415.
- [235] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148.
- [236] X. Guo, G. Zhu, F. Sun, Z. Li, X. Zhao, X. Li, H. Wang, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2581–2587.
- [237] Y.-L. Gai, F.-L. Jiang, L. Chen, Y. Bu, K.-Z. Su, S. A. Al-Thabaiti, M.-C. Hong, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7658–7665.
- [238] Z. Li, G. Zhu, X. Guo, X. Zhao, Z. Jin, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5174–5178.
- [239] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651–1657.
- [240] Q. Yao, A. Bermejo Gómez, J. Su, V. Pascanu, Y. Yun, H. Zheng, H. Chen, L. Liu, H. N. Abdelhamid, B. Martín-Matute, X. Zou, *Chem. Mater.* **2015**, 150723160859000.
- [241] Y. Qiu, C. Daignebonne, J. Liu, R. Zeng, N. Kerbellec, H. Deng, O. Guillou, *Inorganica Chim. Acta* **2007**, *360*, 3265–3271.
- [242] D.-X. Xue, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, L. Wojtas, Y. Liu, M. H. Alkordi, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7660–7667.
- [243] V. Guillerm, Ł. J. Weseliński, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, V. D’Elia, Ł. Wojtas, K. Adil, M. Eddaoudi, *Nat. Chem.* **2014**, DOI 10.1038/nchem.1982.
- [244] D. Alezi, A. M. P. Peedikakkal, Ł. J. Weseliński, V. Guillerm, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, Z. Chen, Ł. Wojtas, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5421–5430.
- [245] C. A. Black, J. S. Costa, W. T. Fu, C. Massera, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1062–1068.
- [246] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pellé, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1540.
- [247] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- [248] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J. L. Jordá, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6476–6479.
- [249] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. García, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080–1083.
- [250] L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11095–11107.
- [251] J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, *Chem Soc Rev* **2011**, *40*, 926–940.

# Annexes

---





## Annexes

### 1- Techniques de caractérisation

#### 1-1-Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil Mettler Toledo TGA/DSC 1,Star®System sous O<sub>2</sub>, avec une vitesse de chauffe de 2°C/min entre 20 et 800 °C.

#### 1-2-Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectromètre ThermoScientificNicolet 6700 FT-IR entre 200 et 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### 1-3-Mesure d'adsorption d'azote à 77K

Les solides ont été activés par chauffage à différentes températures et pour un temps donné sous vide primaire avant de mesurer l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K sur un appareil Micromeretics ASAP 2010.

#### 1-4-Images MEB

Les clichés MEB ont été réalisés à l'aide d'un microscope JEOL JSM-7001F sur des échantillons recouverts d'or. L'appareil est équipé d'un spectromètre RX (pour les mesures d'EDX) avec un détecteur X-Max SDD (Silicon Drift Detector).

#### 1-5- Diffraction monocristal

Les monocristaux (produit de dégradation de H<sub>2</sub>STz, MIL-164, MIL-165 et MIL-166) ont été analysés à température ambiante (293 K) à l'aide d'un diffractomètre Bruker Nonius X8 APEX équipé d'une caméra CCD. Le logiciel SAINT a été utilisé pour réduire les données et une méthode de correction d'absorption semi-empirique (SADABS) a été appliquée.

Les structures ont été résolues par des méthodes directes à l'aide du logiciel SHELXS-97 et affinées par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme SHELXL. L'agitation thermique de tous les atomes hormis les hydrogènes a été affinée de façon anisotrope.

## 1-6- Diffraction par les poudres

- Diffraction de routine

Les diagrammes de diffraction poudre de routine ont été réalisés à température ambiante sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Debye-Scherrer en utilisant une radiation  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ).

- Diffraction de solides en suspension dans un solvant

Les diagrammes de diffraction des solides en suspension dans un solvant ont été réalisés sur des échantillons placés dans des capillaires de diamètre 0,7 mm (Borokapillaren, GLAS, Schönwalde, Germany). Un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Debye-Scherrer, équipé d'un monochromateur  $\text{Ge}(111)$  produisant une radiation  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur LynxEye a été utilisé.

Les diagrammes de diffraction haute-résolution ont été collectés sur la ligne CRISTAL du Synchrotron Soleil (Gif-sur-Yvette, France). Un faisceau monochromatique a été extrait du faisceau de l'ondulateur U20 grâce un double monochromateur  $\text{Si}(111)$ . Sa longueur d'onde de  $0,7252 \text{ \AA}$  a été déterminée à partir d'un diagramme de  $\text{LaB}_6$  (matériel de référence standard du NIST 660a) collecté préalablement à l'expérience. La résolution aux haut angles a été obtenue grâce à, dans le faisceau diffracté, un multi-analyseur cristal parfait  $\text{Si}(111)$  identique à celui employé sur la ligne ID31 de l'ESRF. L'échantillon a été chargé dans un capillaire de diamètre 0,7 mm (Borokapillaren, GLAS, Schönwalde, Germany) monté sur un spinner tournant à environ 5 Hz pour améliorer la statistique. Les données de diffraction ont été collectées pendant moins de 1 heure en mode de balayage continu et les diffractogrammes ont été obtenus en superposant et additionnant précisément les données des différents canaux.

## 1-7- Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Uvikon942. L'acquisition a été faite tous les nanomètres, avec une vitesse de balayage de  $500 \text{ nm.min}^{-1}$ . Les cuves utilisées sont des cuves en quartz de marque Hellma, de trajet optique 1 cm.

## 1-8- Fluorescence stationnaire

Les spectres de fluorescence stationnaire ont été enregistrés sur un appareil Fluoromax-3 (JYHORIBA). L'échantillon est éclairé par une lampe à arc à xénon (200-850 nm). Les monochromateurs d'excitation et d'émission sont constitués de réseaux dont les bandes passantes sont ajustables par un système de fentes indépendantes. Le détecteur est un photomultiplicateur et la fluorescence est recueillie à angle droit. Les solvants utilisés sont de qualité spectroscopique (Aldrich, pureté 99,8 %).

## 1-9- Mesures de rendement quantique

Les rendements quantiques des ligands en solution ont été déterminés en utilisant la rhodamine 590 ( $\phi_f = 0,95$  dans l'éthanol) comme référence.

Les rendements quantiques absolus ont été déterminés à l'aide d'une sphère d'intégration F-3018 (JY HORIBA, diamètre intérieur 102 mm) intégrée à un fluorimètre Fluorolog 3 (JY HORIBA).

### 1-10- Fluorimétrie impulsionnelle : mesure de déclin de fluorescence

Les déclins de fluorescence résolus en temps ont été obtenus par une méthode de comptage à photon unique (Time-correlated single-photon counting – TCSPC) à l'aide d'une excitation laser femtoseconde composée d'un laser titane-saphir (Tsunami, Spectra-Physics) pompé par un laser doublé Nd:YVO<sub>4</sub> (MilleniaXs, Spectra-Physics). L'impulsion lumineuse à 990 nm (respectivement à 960 nm) de l'oscillateur, est sélectionnée par un cristal acousto-optique à une répétition de 4 MHz, puis doublée à 495 nm (respectivement triplée à 320 nm) par un cristal non-linéaire. Les photons issus de la fluorescence sont détectés à 90° à travers un monochromateur et un polariseur à angle magique par un photomultiplicateur Hamamatsu MCP R3809U, connecté à un module SPC-630 TCSPC (Becker&Hickl). La réponse de l'instrument est enregistrée avant chaque mesure de déclin avec une largeur à mi-hauteur d'environ 25 ps. Les données de fluorescence sont analysées en utilisant le logiciel Globals (développé par le Laboratory for the Fluorescence Dynamics de l'University of Illinois de Urbana-Champaign), ce qui comprend une analyse par reconvolution du signal ainsi qu'une méthode globale non-linéaire de minimisation des moindres carrés.

### 1-11- RMN liquide

Les spectres RMN ont été enregistrés avec un spectromètre JEOL ECS-400 MHz et référencés avec les signaux de solvants deutérés (<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H) ou du tétraméthylsilane interne.

Le taux de dopage des MOF composés de deux ligands a été déterminé en dissolvant environ 1 mg du MOF dans une solution de HF 0,5M dans du d<sub>6</sub>-DMSO sous léger chauffage, puis par spectroscopie RMN du proton en intégrant des pics caractéristiques de chaque ligand.

### 1-12- RMN solide

Les spectres RMN solide ont été enregistrés sur un spectromètre RMN Avance Bruker 500 (B<sub>0</sub> = 11,7 T, correspondant à des fréquences de Larmor de 500,1 et 125,7 MHz pour les noyaux <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, respectivement). Les échantillons ont été placés dans un rotor de diamètre externe de 2,5 mm, et mis en rotation à l'angle magique (MAS) à une fréquence MAS de 30 kHz. Les spectres RMN de polarisation-croisée <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C (CPMAS) ont été acquis en utilisant une impulsion 90° de 2,5 μs pour le <sup>1</sup>H et un temps de contact de 3 ms. L'impulsion radiofréquence (RF) <sup>1</sup>H a été variée (de 100 à 80 % de la valeur maximale) pendant le transfert de polarisation. Un découplage <sup>1</sup>H 'SPINAL-64' (small-phase incremental alternation) a été appliqué pendant l'acquisition du signal <sup>13</sup>C, avec un champ RF d'environ 80 kHz. Le délai de recyclage était de 2,5 s, et environ 10 000 scans ont été accumulés. Les spectres RMN MAS <sup>1</sup>H ont été enregistrés en utilisant une séquence d'écho de Hahn (90°-180°-90°). La durée de l'impulsion de 90° était de 2,5 μs, et le temps inter-impulsion a été synchronisé avec une période de rotation. 16 scans ont été enregistrés. Les déplacements chimiques du <sup>1</sup>H et du <sup>13</sup>C ont été référencés par rapport aux signaux protons et carbones du tétraméthylsilane. Les spectres ont été analysés en utilisant le logiciel DMfit.

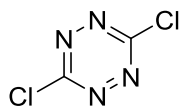
### 1-13- Analyses élémentaires

Les analyses chimiques ont été réalisés au laboratoire CNRS "Service centrale d'analyse" de Villeurbanne, France.

## 2- Synthèse organique des ligands

Tous les produits chimiques et solvants proviennent de fournisseurs commerciaux (Aldrich, Acros, SDS). La 3,6-bis(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-s-tétrazine (tétrazine de Hiskey) provient de Synvec. Le <sup>t</sup>Bu-2-hydroxyacétate est préparée selon la procédure reporté dans la littérature<sup>282</sup>.

### 2-1- Synthèse de la dichloro-s-tétrazine



La 3,6-dihydrazinyl-s-tétrazine est tout d'abord synthétisée à partir du réactif de Hiskey (3,6-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)-s-tétrazine). 23,8 g (88mmol) de réactif de Hiskey est dispersé dans 150 mL d'acétonitrile (peu soluble) sous agitation magnétique. 9,4 mL d'hydrazine monohydrate sont ajoutés goutte-à-goutte, à température ambiante. Le montage est alors chauffé à reflux (85°C) pendant 30min. Il se forme un solide violet non-soluble dans l'acétonitrile. Le solide est filtré sous vide et lavé à l'acétonitrile. 19,5 g d'une poudre rouge-violacée est obtenue qui est directement réutilisé pour l'étape suivante.

Dans un ballon tricol, 19,5 g de la 3,6-dihydrazinyl-s-tétrazine sont dissous dans 350 mL d'acétonitrile. Un système de capture du Cl<sub>2</sub> (solution de thiosulfate de sodium saturée) et une ampoule à addition sont ajoutés. Le mélange est refroidi à 0°C. Une solution de 50,9 g (0,26 mol) d'acide trichloroisocyanurique dans 250 mL d'acétonitrile est ajouté goutte-à-goutte. La solution est ensuite réchauffée à température ambiante et l'agitation est maintenue pendant 30 minutes. La solution est filtrée pour se débarrasser du solide blanc indésirable. Le solvant est évaporé sous vide pour obtenir une poudre orange. Le produit est ensuite purifié par une colonne chromatographie sur silice (éluant dichlorométhane: éther de pétrole (1:1)). 10,17 g de produit (67 mmol ; rendement = 75 % sur les deux étapes) est obtenu.

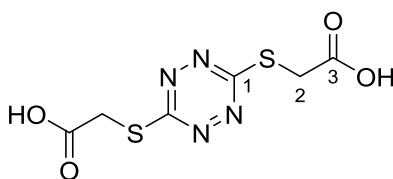
**Formule brute :** C<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

**Masse molaire :** 150 g.mol<sup>-1</sup>

RMN <sup>13</sup>C (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 168,1

### 2-2- Synthèse de l'acide (s-tétrazine)-3,6-dithioglycolique) ou H<sub>2</sub>STz

<sup>282</sup> J. Jurayj, M. Cushmann, *Tetrahedron* **1992**, 48, 8601–8614.



La synthèse de H<sub>2</sub>STz est inspirée de la procédure reportée<sup>283</sup>. H<sub>2</sub>STz est préparé à partir de 3,0 g (11,1mmol) de 3,6-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)-s-tétrazine dispersé dans 120 mL d'acétonitrile (soluble partiellement) sous agitation. 1,65 mL (23,3 mmol ; 2,1 eq.) d'acide thioglycolique sont ajoutés. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante et évolue d'une solution trouble à transparente (20 min), puis un précipité se forme (1 heure). Le solide est filtré et rincé à l'acétonitrile. Une poudre orange est obtenue (1,24 g ; 4,7 mmol ; rendement 43 %).

**Formule brute** : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Masse molaire** : 262 g.mol<sup>-1</sup>

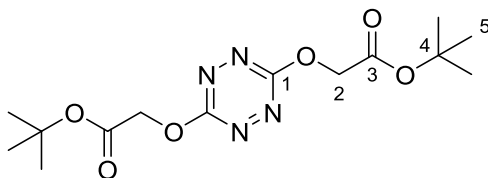
RMN <sup>1</sup>H (400MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) : δ = 4,15 (s)

RMN <sup>13</sup>C (100MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) : δ = 171,6(C<sub>3</sub>); 168,9(C<sub>1</sub>); 32,7 (C<sub>2</sub>)

IR : 1700; 1591; 1434; 1409; 1361; 1321; 1297; 1280; 1230; 1207; 1092; 1056; 1018; 943; 904; 865; 781; 729; 609; 647 cm<sup>-1</sup>

<sup>283</sup> S. G. Tolshchina, R. I. Ishmetova, N. K. Ignatenko, A. V. Korotina, I. N. Ganebnykh, V. A. Ol'shevskaya, V. N. Kalinin, G. L. Rusinov, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 60, 985–991.

### 2-3- Synthèse de du tert-butyl-(s-tétrazine)-3,6-diglycolate



Dans un ballon de 100 mL, 1,0 g de dichlorotétrazine (6,6 mmol ; 1 eq. ) est dissous dans 2 mL de dichlorométhane. 1,93 g (14,5 mmol ; 2,2 eq.) de tert-butyl 2-hydroacétate est ajouté puis lentement 3,11 mL (15,9 mmol ; 2,4 eq.) de 2,4,6-triméthylpyridine. La réaction est exothermique. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 3 jours. Les produits (tétrazine mono- et di-substituées) sont séparés sur colonne de silice par un éluant dichlorométhane : éther de pétrole (1:1) puis dichlorométhane pur. L'alcool, qui co-élue avec la tétrazine di-substituée est éliminé sous rampe à vide en chauffant (5 mbar; ~50°C). Une poudre rouge est obtenue (1,30 g ; 3,8 mmol ; rendement 57 %).

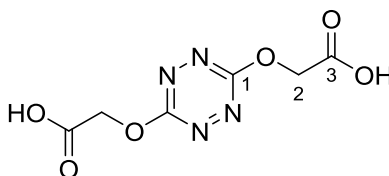
**Formule brute :**  $C_{14}H_{22}N_4O_6$

**Masse molaire :**  $342 \text{ g.mol}^{-1}$

RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) =  $\delta$  5,00(s, 4H), 1;43(s, 18H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) =  $\delta$  166,1; 166,0; 83,4; 65,41; 28,1

### 2-4- Synthèse de l'acide (s-tétrazine)-3,6-diglycolique ou $\text{H}_2\text{OTz}$



Dans un ballon de 100 mL, 1,30 g (3,8 mmol) de  $\text{tBu-OOC-CH}_2\text{-O-Tz-O-CH}_2\text{-COO-tBu}$  est dissout dans 50 mL de DCM. 50 mL d'acide trifluoroacétique sont ajoutés lentement et le mélange est laissé sous agitation température ambiante pendant une nuit. Le produit est reconcentré sous vide puis lavé/trituré à l'éther diéthylique. 800 mg d'une poudre rose est obtenue. (3,4 mmol ; rendement 89%).

**Formule brute :**  $C_6H_6N_4O_6$

**Masse molaire :**  $230 \text{ g.mol}^{-1}$

RMN  $^1\text{H}$  (400MHz, MeOD) =  $\delta$  5,14

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, MeOD) =  $\delta$  170,74; 167,41; 65,80

## 3- Synthèse de MOF

### 3-1- MIL-161

Le MIL-161 est obtenu par réaction de 197 mg (0,75 mmol ; 1 eq.) de  $H_2STz$  avec 175 mg (0,75 mmol ; 1 eq.) de  $ZrCl_4$  (Acros, 98 %, anhydre) et 250  $\mu L$  (3 mmol; 4 eq.) de HCl 12M dans 3,75 mL de N,N'-diméthylformamide (DMF, Fisher, 99,9 %, teneur en eau 0,02 %) dans un réacteur en Téflon. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 14h puis refroidi à température ambiante. Le solide orange obtenu est récupéré par centrifugation, lavé 4 fois avec du DMF frais (4 x 10 mL), une fois avec une solution aqueuse de HCl 0,5 M (10 mL), et finalement redispersé dans de l'éthanol ou de l'eau pour obtenir MIL-161\_EtOH et MIL-161\_H<sub>2</sub>O respectivement.

### 3-2- UiO-67 pur

L'UiO-67 pur est obtenu par réaction de 223 mg (1,0 mmol ; 1 eq.) de  $ZrCl_4$  avec 242 mg d'acide 4,4'-biphényl-dicarboxylique (1,0 mmol ; 1eq.) dans 48 mL de N,N'-diméthylformamide dans un réacteur en Téflon. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 96h puis laissé refroidir à température ambiante. Le solide blanc obtenu est récupéré par centrifugation, lavé 4 fois avec du DMF frais (4 x 10 mL), trois fois avec de l'acétone (3x10 mL) puis laissé séché à l'étuve à 100°C pendant une nuit. Le solide est stocké ensuite dans un dessiccateur.

### 3-3- UiO-67 dopé

Les UiO-67 sont obtenus en suivant la procédure précédente mais en remplaçant l'acide 4,4'-biphényl-dicarboxylique par un mélange (BPDC:H<sub>2</sub>OTz) variable. La quantité totale de ligand est maintenue égale à 1 mmol (1 eq.). Des solides roses, dont l'intensité de la couleur dépend du taux de dopage, sont alors obtenus.

### 3-4- MIL-140C pur

Dans un ballon de 20 mL, 605 mg (2,5 mmol ; 1,6 eq.) d'acide 4,4'-biphényl-dicarboxylique est dissout dans 6 mL de N,N'-diméthylformamide (DMF, Fisher, 99,9 %, teneur en eau 0,02 %) avec 554  $\mu L$  (10 mmol ; 6,6 eq.) d'acide acétique. Le mélange est porté au reflux sous agitation. Une solution de 349 mg (1,5 mmol ; 1 eq.) de  $ZrCl_4$  (Acros, 98%, anhydre) préalablement porté au reflux est ajouté au mélange. Après 14h de réaction, un solide blanc est obtenu qui est filtré et rincé au DMF. Le solide est lavé deux fois dans 20 mL DMF frais à 100°C pendant 14h puis deux fois dans 20 mL de méthanol au reflux pendant 14h.

### 3-5- Dopage du MIL-140C par la tétrazineOTz par échange de ligand post-synthèse

Le MIL-140C dopé est obtenu par réaction de 140 mg de MIL-140C avec 92 mg de tétrazine H<sub>2</sub>OTz (0,4 mmol) dans 2 mL d'eau distillée et 2 mL de DMF. Le mélange est chauffé à 50°C sous agitation pendant 14h. La poudre rose ainsi obtenue est filtrée et rincée au DMF. Le produit est ensuite redispersé dans 10mL de DMF, chauffé à 80°C pendant 14h, puis lavé deux fois au méthanol au reflux pendant 14h.

### 3-6- Phase 1

La Phase 1 est obtenue par réaction de 22 mg (0,1 mmol ; 1eq.) d'acide 2,2'-phénylène-diacrylique avec 23,3 mg (0,1 mmol ; 1eq.) de  $ZrCl_4$  (Acros, 98 %, anhydre) dans 0,5 mL de N,N'-diméthylformamide dans un réacteur en Téflon. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 14h puis refroidi à température ambiante. Le solide blanc/beige obtenu est récupéré par centrifugation et lavé au DMF.



### 3-7- Phase 2

La Phase 1 est obtenue par réaction 116 mg (0,5mmol; 1eq.) d'acide 2,2'-phénylène-diacrylique avec 116,5 mg (0,5 mmol ; 1 eq.) de  $\text{ZrCl}_4$  et 412  $\mu\text{L}$  (5 mmol ; 10eq.) de HCl 12M dans 2,5 mL de N,N'-diméthylformamide dans un réacteur en Téflon. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 14h puis refroidi à température ambiante. Le solide blanc/beige obtenu est récupéré par centrifugation et lavé au DMF (2 x 10 mL).

### 3-8- Phase 2 dopées

Les solides 'Phase-2' dopés sont obtenus en suivant la procédure précédente mais en remplaçant l'acide 2,2'-phénylène-diacrylique par un mélange (PDAC:H<sub>2</sub>OTz) variable. La quantité totale de ligand est maintenue égale à 0,5 mmol (1 eq.). Des solides roses, dont l'intensité de la couleur dépend du taux de dopage sont alors obtenus.

### 3-9- MIL-53(PDac/Al) pur

Le MIL-53(PDac/Al) est obtenu par réaction de 23 mg (0,10 mmol; 1eq.) d'acide 2,2'-phénylène-diacrylique avec 37,5 mg (0,10 mmol; 1eq.) de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dans 0,5mL de N,N'-diméthylformamide dans un réacteur en Téflon. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 14h puis refroidi à température ambiante. Le solide blanc obtenu est récupéré par centrifugation et lavé au DMF. Le solide peut ensuite être redispersé trois fois dans de l'éthanol (3x10mL) pour obtenir le MIL-53(PDac/Al)<sub>EtOH</sub>.

### 3-10- MIL-53(PDac/Al) dopé

Les solides MIL-53(PDac/Al) dopés sont obtenus en suivant la procédure précédente mais en remplaçant l'acide 2,2'-phénylène-diacrylique par un mélange (PDAC:H<sub>2</sub>OTz) variable. La quantité totale de ligand est maintenue égale à 0,5 mmol (1 eq.). Des solides roses, dont l'intensité de la couleur dépend du taux de dopage, sont alors obtenus.

### 3-11- MIL-53(PDac/In)

Le MIL-53(PDac/In) est obtenu par réaction de 23 mg (0,10 mmol ; 1 eq.) d'acide 2,2'-phénylène-diacrylique avec 30 mg (0,10 mmol ; 1 eq.) de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dans 0,5 mL de N,N'-diméthylformamide dans un réacteur en Téflon. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 14h puis refroidi à température ambiante. Le solide blanc obtenu est récupéré par centrifugation et lavé au DMF.

### 3-12- MIL-162(Ln) (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu)

Le MIL-162(Ln) est obtenu par réaction 46 mg (0,2 mmol ; 1 eq.) de H<sub>2</sub>OTz avec 87 mg (0,2 mmol ; 1 eq.) de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  dans 0,5mL de N,N'-diméthylformamide dans un réacteur en Téflon. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 3 jours puis refroidi à température ambiante. Le solide rouge ainsi obtenu est filtré puis rincé au DMF.

### 3-13- MIL-164(Ln) (Ln = La, Pr, Nd)

Le MIL-164(Ln) est obtenu par réaction 23 mg (0,1 mmol ; 1 eq.) de H<sub>2</sub>OTz avec 21 mg (0,1 mmol ; 1 eq.) de  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  avec 33,6  $\mu\text{L}$  de HCl 12M (0,4 mmol ; 4 éq.) dans 1 mL de N,N'-diméthylformamide dans ballon de 10 mL. Le mélange est chauffé à 100°C sous agitation pendant 14h puis refroidi à température ambiante. Le solide rouge ainsi obtenu est filtré puis rincé au DMF.

**3-14- MIL-165(Tb)**

Le MIL-165(Tb) est obtenu par réaction 92 mg (0,4 mmol ; 1 eq.) de  $\text{H}_2\text{OTz}$  avec 92 mg (0,4 mmol ; 1 eq.) de  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  avec 135  $\mu\text{L}$  de  $\text{HCl}$  12M (1,6 mmol ; 4 eq.) dans 4 mL de  $\text{N,N}'$ -diméthylformamide dans ballon de 10 mL. Le mélange est chauffé à 100°C sous agitation pendant 14h puis refroidi à température ambiante. Le solide rouge ainsi obtenu est filtré puis rincé au DMF.

**3-15- MIL-166(Tb)**

Le MIL-166(Tb) est obtenu par réaction 10 mg de MIL-165(Tb) dans une solution de 4 mg de  $\text{H}_2\text{OTz}$  dans 2,5 mL de DMF. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 14h puis refroidi à température ambiante. Le solide rouge (aiguilles) ainsi obtenu est filtré puis rincé au DMF.

## 4- Mesure de fluorescence des suspensions de MOF

Afin d'étudier les propriétés de fluorescence des MOFs, des suspensions ont été réalisées dans des solvants de qualité spectroscopique. Certains MOF devant rester stockés en suspension (MIL-161, Phase 2, MIL-53(PDac)\_humide), la concentration massique a été déterminée en prélevant un échantillon de la suspension. Le solvant a alors été échangé par du méthanol, lui-même évaporé en étuve afin de déterminer la masse de solide. Pour les MOFs sous forme de poudres sèches, les suspensions ont été préparées à partir de solides finement broyés au mortier en agate. Les poudres ont ensuite été dispersées dans le solvant dans un bain à ultrason (MIL-140C, MIL-53(PDac)\_sec, MIL-162, MIL-164, MIL-165 et MIL-166) ou à l'aide d'une pointe à ultrason (Bandelineelectronics, Sonoplus HD2200) réglé sur 20 W pendant une minute dans le cas des MOF difficiles à desagglomérer (UiO-67).

Les suspensions ont été étudiées sous agitation magnétique dans les cuvettes en quartz. Dans le cas d'une excitation à 505 nm, le signal de fluorescence a été filtré par un filtre passe-haut avec un *cut-off* à 528 nm (Figure 248).

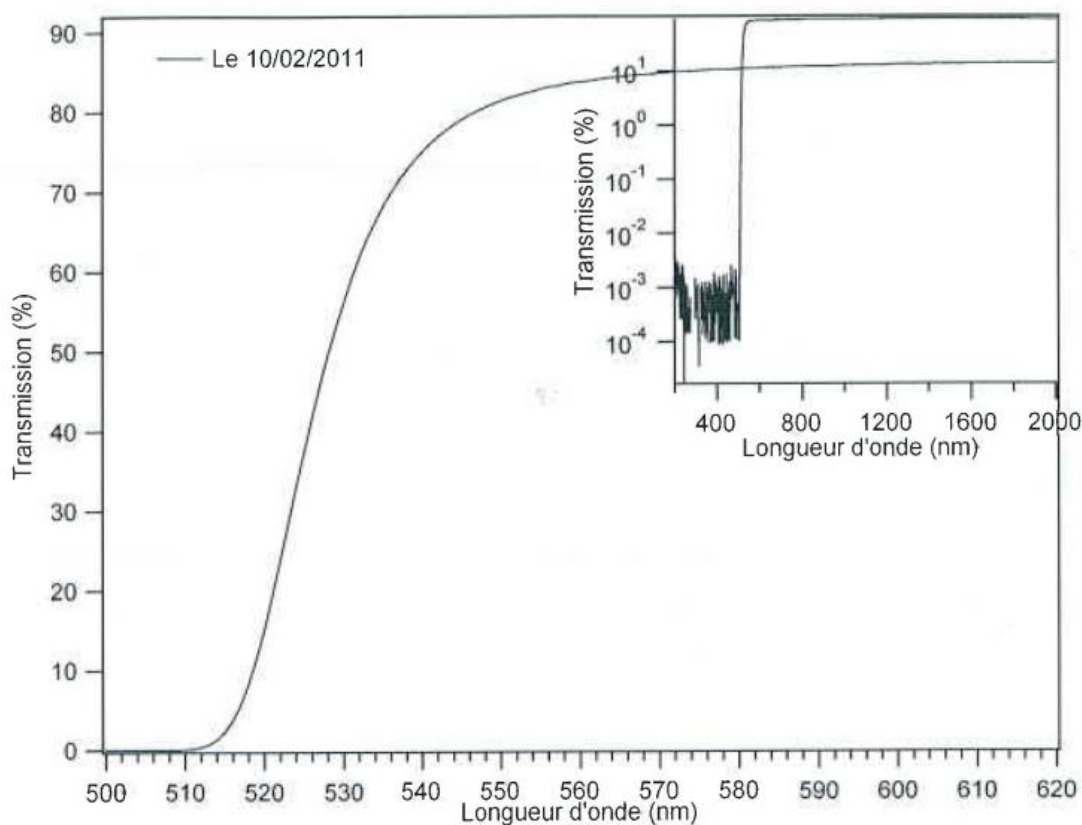


Figure 248 : Spectre en transmission du filtre passe-haut avec un cut-off de 528nm utilisé pour les expériences de fluorescence sur les suspensions de MOF.

## 5- Fichiers Cif

### • MIL-164 : La(OTz)Cl(DMF)<sub>2</sub>

data\_shelx

```
_audit_creation_method      'SHELXL-2014/7'
_shelx_SHELXL_version_number '2014/7'
_chemical_name_systematic   ?
_chemical_name_common       ?
_chemical_melting_point     ?
_chemical_formula_moiety     ?
_chemical_formula_sum
'C12 H18 Cl La N6 O8'
_chemical_formula_weight     548.68
```

loop\_

```
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'Cl' 'Cl' 0.1484 0.1585
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'La' 'La' -0.2871 2.4523
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

```
_space_group_crystal_system monoclinic
_space_group_IT_number      14
_space_group_name_H-M_alt   'P 21/c'
_space_group_name_Hall      '-P 2ybc'
```

```
_shelx_space_group_comment
```

```
;
```

The symmetry employed for this shelxl refinement is uniquely defined by the following loop, which should always be used as a source of

symmetry information in preference to the above space-group names.

They are only intended as comments.

;

loop\_

\_space\_group\_symop\_operation\_xyz

'x, y, z'

'-x, y+1/2, -z+1/2'

'-x, -y, -z'

'x, -y-1/2, z-1/2'

\_cell\_length\_a 12.5822(5)

\_cell\_length\_b 18.3349(6)

\_cell\_length\_c 8.7335(3)

\_cell\_angle\_alpha 90

\_cell\_angle\_beta 104.582(2)

\_cell\_angle\_gamma 90

\_cell\_volume 1949.86(12)

\_cell\_formula\_units\_Z 4

\_cell\_measurement\_temperature 293(2)

\_cell\_measurement\_reflns\_used ?

\_cell\_measurement\_theta\_min ?

\_cell\_measurement\_theta\_max ?

\_exptl\_crystal\_description ?

\_exptl\_crystal\_colour ?

\_exptl\_crystal\_density\_meas ?

\_exptl\_crystal\_density\_method ?

\_exptl\_crystal\_density\_diffrn 1.869

\_exptl\_crystal\_F\_000 1080

\_exptl\_transmission\_factor\_min ?

\_exptl\_transmission\_factor\_max ?

\_exptl\_crystal\_size\_max 0.050

\_exptl\_crystal\_size\_mid 0.010

\_exptl\_crystal\_size\_min 0.005

\_exptl\_absorpt\_coefficient\_mu 2.381

\_shelx\_estimated\_absorpt\_T\_min 0.890

\_shelx\_estimated\_absorpt\_T\_max 0.988

\_exptl\_absorpt\_correction\_type ?

\_exptl\_absorpt\_correction\_T\_min ?

\_exptl\_absorpt\_correction\_T\_max ?

\_exptl\_absorpt\_process\_details ?

\_exptl\_absorpt\_special\_details ?

\_diffrn\_ambient\_temperature 293(2)

\_diffrn\_radiation\_wavelength 0.71073

\_diffraction\_radiation\_type        MoK\alpha  
\_diffraction\_source                ?  
\_diffraction\_measurement\_device\_type ?  
\_diffraction\_measurement\_method    ?  
\_diffraction\_detector\_area\_resolution ?  
\_diffraction\_reflections\_number      29902  
\_diffraction\_reflections\_average\_unetl/netl 0.1284  
\_diffraction\_reflections\_average\_R\_equivalents 0.1484  
\_diffraction\_reflections\_limit\_h\_min -17  
\_diffraction\_reflections\_limit\_h\_max 17  
\_diffraction\_reflections\_limit\_k\_min -26  
\_diffraction\_reflections\_limit\_k\_max 25  
\_diffraction\_reflections\_limit\_l\_min -12  
\_diffraction\_reflections\_limit\_l\_max 12  
\_diffraction\_reflections\_theta\_min 2.008  
\_diffraction\_reflections\_theta\_max 30.532  
\_diffraction\_reflections\_theta\_full 25.242  
\_diffraction\_measured\_fraction\_theta\_max 0.999  
\_diffraction\_measured\_fraction\_theta\_full 1.000  
\_diffraction\_reflections\_Laue\_measured\_fraction\_max 0.999  
\_diffraction\_reflections\_Laue\_measured\_fraction\_full 1.000  
\_diffraction\_reflections\_point\_group\_measured\_fraction\_max 0.999  
\_diffraction\_reflections\_point\_group\_measured\_fraction\_full 1.000  
\_reflections\_number\_total            5967  
\_reflections\_number\_gt               3246  
\_reflections\_threshold\_expression    'I > 2\sigma(I)'  
\_reflections\_Friedel\_coverage        0.000  
\_reflections\_Friedel\_fraction\_max    .  
\_reflections\_Friedel\_fraction\_full   .

\_reflections\_special\_details

;

Reflections were merged by SHELXL according to the crystal class for the calculation of statistics and refinement.

\_reflections\_Friedel\_fraction is defined as the number of unique Friedel pairs measured divided by the number that would be possible theoretically, ignoring centric projections and systematic absences.

;

\_computing\_data\_collection        ?  
\_computing\_cell\_refinement        ?  
\_computing\_data\_reduction        ?  
\_computing\_structure\_solution     ?

\_computing\_structure\_refinement 'SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)'  
\_computing\_molecular\_graphics ?  
\_computing\_publication\_material ?  
\_refine\_special\_details ?  
\_refine\_ls\_structure\_factor\_coef Fsqd  
\_refine\_ls\_matrix\_type full  
\_refine\_ls\_weighting\_scheme calc  
\_refine\_ls\_weighting\_details  
'w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0344P)^2^+1.0222P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'  
\_atom\_sites\_solution\_primary ?  
\_atom\_sites\_solution\_secondary ?  
\_atom\_sites\_solution\_hydrogens geom  
\_refine\_ls\_hydrogen\_treatment constr  
\_refine\_ls\_extinction\_method none  
\_refine\_ls\_extinction\_coef .  
\_refine\_ls\_number\_reflns 5967  
\_refine\_ls\_number\_parameters 256  
\_refine\_ls\_number\_restraints 0  
\_refine\_ls\_R\_factor\_all 0.1372  
\_refine\_ls\_R\_factor\_gt 0.0598  
\_refine\_ls\_wR\_factor\_ref 0.1207  
\_refine\_ls\_wR\_factor\_gt 0.0942  
\_refine\_ls\_goodness\_of\_fit\_ref 0.997  
\_refine\_ls\_restrained\_S\_all 0.997  
\_refine\_ls\_shift/su\_max 0.001  
\_refine\_ls\_shift/su\_mean 0.000

loop\_

\_atom\_site\_label  
\_atom\_site\_type\_symbol  
\_atom\_site\_fract\_x  
\_atom\_site\_fract\_y  
\_atom\_site\_fract\_z  
\_atom\_site\_U\_iso\_or\_equiv  
\_atom\_site\_adp\_type  
\_atom\_site\_occupancy  
\_atom\_site\_site\_symmetry\_order  
\_atom\_site\_calc\_flag  
\_atom\_site\_refinement\_flags\_posn  
\_atom\_site\_refinement\_flags\_adp  
\_atom\_site\_refinement\_flags\_occupancy  
\_atom\_site\_disorder\_assembly  
\_atom\_site\_disorder\_group

La La 0.80543(3) 0.75486(2) 0.18359(4) 0.01941(10) Uani 1 1 d . . . . .

N1 N 1.3839(5) 0.7365(3) 0.3588(7) 0.0313(13) Uani 1 1 d . . . . .

O4 O 1.1881(4) 0.6645(2) 0.5288(6) 0.0347(12) Uani 1 1 d . . . . .  
 O3 O 0.4322(4) 0.6421(3) -0.1545(6) 0.0363(13) Uani 1 1 d . . . . .  
 N2 N 1.3197(5) 0.6892(3) 0.4063(7) 0.0318(14) Uani 1 1 d . . . . .  
 C2 C 0.5260(6) 0.6655(4) -0.2055(8) 0.0318(17) Uani 1 1 d . . . . .  
 H2A H 0.5029 0.7009 -0.2899 0.038 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H2B H 0.5569 0.6240 -0.2480 0.038 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C3 C 1.3690(5) 0.8068(4) 0.3876(8) 0.0263(15) Uani 1 1 d . . . . .  
 C4 C 1.2466(5) 0.7157(4) 0.4760(8) 0.0249(15) Uani 1 1 d . . . . .  
 O6 O 0.9105(3) 0.7275(2) 0.4836(5) 0.0289(11) Uani 1 1 d . . . . .  
 O1 O 0.7035(4) 0.7157(2) -0.1097(5) 0.0250(10) Uani 1 1 d . . . . .  
 O2 O 0.5985(4) 0.7109(2) 0.0581(5) 0.0278(11) Uani 1 1 d . . . . .  
 O5 O 1.0106(4) 0.7145(3) 0.3127(5) 0.0310(11) Uani 1 1 d . . . . .  
 O7 O 0.6915(4) 0.8644(3) 0.0561(6) 0.0383(13) Uani 1 1 d . . . . .  
 C1 C 0.6135(5) 0.6992(3) -0.0743(8) 0.0216(14) Uani 1 1 d . . . . .  
 C6 C 0.9997(5) 0.7127(3) 0.4484(8) 0.0235(14) Uani 1 1 d . . . . .  
 N5 N 0.5916(5) 0.9430(3) -0.1248(7) 0.0385(16) Uani 1 1 d . . . . .  
 C5 C 1.0952(6) 0.6883(4) 0.5829(8) 0.0339(17) Uani 1 1 d . . . . .  
 H5A H 1.1174 0.7286 0.6562 0.041 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H5B H 1.0711 0.6488 0.6398 0.041 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C8 C 0.5189(8) 0.9532(5) -0.2793(10) 0.069(3) Uani 1 1 d . . . . .  
 H8A H 0.5072 1.0044 -0.2998 0.103 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H8B H 0.5510 0.9321 -0.3577 0.103 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H8C H 0.4499 0.9299 -0.2835 0.103 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 Cl Cl 0.79888(19) 0.60193(10) 0.2030(2) 0.0466(5) Uani 1 1 d . . . . .  
 O8 O 0.9027(4) 0.8694(3) 0.2822(6) 0.0382(13) Uani 1 1 d . . . . .  
 N6 N 0.8922(6) 0.9923(3) 0.2964(8) 0.0417(17) Uani 1 1 d . . . . .  
 C7 C 0.6214(6) 0.8777(4) -0.0668(9) 0.0394(19) Uani 1 1 d . . . . .  
 H7 H 0.5862 0.8379 -0.1241 0.047 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C10 C 0.8744(7) 0.9252(4) 0.3417(9) 0.042(2) Uani 1 1 d . . . . .  
 H10 H 0.8389 0.9198 0.4224 0.051 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C9 C 0.6481(9) 1.0081(4) -0.0490(12) 0.077(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 H9A H 0.6926 0.9957 0.0541 0.115 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H9B H 0.5950 1.0442 -0.0391 0.115 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H9C H 0.6940 1.0272 -0.1122 0.115 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C12 C 0.8599(9) 1.0569(5) 0.3680(12) 0.089(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 H12A H 0.8056 1.0831 0.2907 0.133 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H12B H 0.9229 1.0874 0.4067 0.133 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H12C H 0.8297 1.0430 0.4544 0.133 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C11 C 0.9450(9) 1.0027(5) 0.1668(14) 0.083(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 H11A H 0.9374 0.9592 0.1040 0.125 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H11B H 1.0215 1.0132 0.2093 0.125 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H11C H 0.9108 1.0427 0.1018 0.125 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 N3 N 1.2928(5) 0.8341(3) 0.4536(8) 0.0399(17) Uani 1 1 d . . . . .  
 N4 N 1.2276(5) 0.7860(3) 0.4995(8) 0.0370(16) Uani 1 1 d . . . . .



```

loop_
  _atom_site_aniso_label
  _atom_site_aniso_U_11
  _atom_site_aniso_U_22
  _atom_site_aniso_U_33
  _atom_site_aniso_U_23
  _atom_site_aniso_U_13
  _atom_site_aniso_U_12
La 0.01767(16) 0.02574(19) 0.01550(15) 0.00065(18) 0.00545(11) 0.00043(19)
N1 0.025(3) 0.035(4) 0.037(3) -0.006(3) 0.013(2) 0.000(3)
O4 0.024(3) 0.038(3) 0.045(3) 0.004(2) 0.013(2) 0.002(2)
O3 0.027(3) 0.033(3) 0.051(3) -0.009(2) 0.015(3) -0.013(2)
N2 0.021(3) 0.037(4) 0.041(4) -0.001(3) 0.015(3) 0.004(3)
C2 0.023(4) 0.040(4) 0.031(4) -0.011(3) 0.004(3) -0.008(3)
C3 0.015(3) 0.034(4) 0.027(4) 0.000(3) 0.001(3) 0.004(3)
C4 0.012(3) 0.042(4) 0.020(3) -0.006(3) 0.003(3) 0.009(3)
O6 0.017(2) 0.048(3) 0.023(2) 0.001(2) 0.0078(19) 0.005(2)
O1 0.025(3) 0.030(2) 0.021(2) -0.0021(18) 0.007(2) -0.0035(19)
O2 0.028(3) 0.037(3) 0.021(2) 0.0027(19) 0.011(2) -0.002(2)
O5 0.021(3) 0.053(3) 0.021(3) 0.009(2) 0.008(2) 0.008(2)
O7 0.041(3) 0.035(3) 0.039(3) 0.012(2) 0.010(3) 0.008(2)
C1 0.021(3) 0.018(3) 0.025(4) 0.004(2) 0.005(3) 0.003(3)
C6 0.018(3) 0.030(4) 0.022(3) -0.002(3) 0.002(3) -0.002(3)
N5 0.044(4) 0.025(3) 0.039(4) 0.003(3) -0.003(3) 0.010(3)
C5 0.026(4) 0.046(4) 0.032(4) 0.009(3) 0.011(3) 0.001(3)
C8 0.082(8) 0.058(6) 0.049(6) 0.002(4) -0.016(5) 0.018(5)
Cl 0.0571(14) 0.0336(10) 0.0496(13) 0.0050(9) 0.0147(10) 0.0034(10)
O8 0.041(3) 0.030(3) 0.044(3) -0.006(2) 0.009(3) -0.005(2)
N6 0.044(4) 0.028(4) 0.049(4) -0.005(3) 0.005(3) -0.001(3)
C7 0.034(5) 0.037(5) 0.047(5) 0.008(4) 0.010(4) 0.003(3)
C10 0.044(5) 0.050(5) 0.036(5) 0.001(4) 0.014(4) -0.003(4)
C9 0.094(8) 0.032(5) 0.082(8) 0.005(4) -0.020(6) -0.010(5)
C12 0.109(10) 0.049(6) 0.093(9) -0.032(6) -0.002(7) 0.032(6)
C11 0.081(8) 0.050(6) 0.140(12) 0.021(6) 0.069(8) -0.006(5)
N3 0.033(4) 0.038(4) 0.055(5) -0.008(3) 0.022(3) 0.000(3)
N4 0.028(4) 0.039(4) 0.045(4) -0.009(3) 0.013(3) 0.004(3)

```

```
_geom_special_details
```

```
;
```

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2

\_geom\_bond\_distance

\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2

\_geom\_bond\_publ\_flag

La O6 2.463(4) 4\_575 ?

La O8 2.474(5) . ?

La O1 2.522(5) 4\_576 ?

La O7 2.554(5) . ?

La O5 2.649(4) . ?

La O1 2.658(4) . ?

La O6 2.668(4) . ?

La O2 2.682(4) . ?

La Cl 2.8115(18) . ?

La C6 3.013(6) . ?

La C1 3.034(6) . ?

N1 N2 1.321(8) . ?

N1 C3 1.337(8) . ?

O4 C4 1.344(8) . ?

O4 C5 1.435(8) . ?

O3 C3 1.339(8) 4\_475 ?

O3 C2 1.428(8) . ?

N2 C4 1.317(8) . ?

C2 C1 1.508(8) . ?

C3 N3 1.335(9) . ?

C3 O3 1.339(8) 4\_676 ?

C4 N4 1.337(8) . ?

O6 C6 1.266(8) . ?

O6 La 2.463(4) 4\_576 ?

O1 C1 1.283(7) . ?

O1 La 2.522(5) 4\_575 ?

O2 C1 1.237(7) . ?

O5 C6 1.228(7) . ?

O7 C7 1.231(8) . ?

C6 C5 1.521(9) . ?

N5 C7 1.318(8) . ?

N5 C8 1.439(9) . ?

N5 C9 1.460(9) . ?

O8 C10 1.239(9) . ?

N6 C10 1.328(9) . ?

N6 C12 1.443(10) . ?

N6 C11 1.463(11) . ?

N3 N4 1.333(8) . ?

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3

\_geom\_angle

\_geom\_angle\_site\_symmetry\_1

\_geom\_angle\_site\_symmetry\_3

\_geom\_angle\_publ\_flag

O6 La O8 80.14(16) 4\_575 . ?

O6 La O1 160.07(14) 4\_575 4\_576 ?

O8 La O1 82.26(16) . 4\_576 ?

O6 La O7 86.00(16) 4\_575 . ?

O8 La O7 70.01(16) . . ?

O1 La O7 79.23(15) 4\_576 . ?

O6 La O5 72.48(14) 4\_575 . ?

O8 La O5 75.26(16) . . ?

O1 La O5 111.82(14) 4\_576 . ?

O7 La O5 141.72(16) . . ?

O6 La O1 64.33(14) 4\_575 . ?

O8 La O1 129.85(15) . . ?

O1 La O1 122.59(17) 4\_576 . ?

O7 La O1 73.17(15) . . ?

O5 La O1 121.12(14) . . ?

O6 La O6 119.96(17) 4\_575 . ?

O8 La O6 74.85(15) . . ?

O1 La O6 63.43(13) 4\_576 . ?

O7 La O6 131.35(15) . . ?

O5 La O6 48.76(14) . . ?

O1 La O6 153.51(13) . . ?

O6 La O2 112.88(14) 4\_575 . ?

O8 La O2 137.84(15) . . ?

O1 La O2 74.95(14) 4\_576 . ?

O7 La O2 71.17(15) . . ?

O5 La O2 146.30(13) . . ?

O1 La O2 48.86(14) . . ?

O6 La O2 122.33(13) . . ?

O6 La Cl 101.69(11) 4\_575 . ?

O8 La Cl 147.71(13) . . ?

O1 La Cl 98.18(10) 4\_576 . ?

O7 La Cl 142.06(13) . . ?

O5 La Cl 74.69(11) . . ?

O1 La Cl 76.97(10) . . ?

O6 La Cl 76.60(11) . . ?

O2 La Cl 71.64(10) . . ?  
 O6 La C6 95.83(17) 4\_575 . ?  
 O8 La C6 73.53(17) . . ?  
 O1 La C6 88.04(16) 4\_576 . ?  
 O7 La C6 142.60(17) . . ?  
 O5 La C6 23.95(15) . . ?  
 O1 La C6 140.51(16) . . ?  
 O6 La C6 24.81(15) . . ?  
 O2 La C6 138.87(16) . . ?  
 Cl La C6 74.22(13) . . ?  
 O6 La C1 89.23(16) 4\_575 . ?  
 O8 La C1 140.83(16) . . ?  
 O1 La C1 98.64(17) 4\_576 . ?  
 O7 La C1 71.73(16) . . ?  
 O5 La C1 136.90(16) . . ?  
 O1 La C1 24.94(15) . . ?  
 O6 La C1 140.41(15) . . ?  
 O2 La C1 23.99(15) . . ?  
 Cl La C1 71.30(12) . . ?  
 C6 La C1 145.46(16) . . ?  
 N2 N1 C3 116.6(6) . . ?  
 C4 O4 C5 117.5(5) . . ?  
 C3 O3 C2 118.0(5) 4\_475 . ?  
 C4 N2 N1 117.2(6) . . ?  
 O3 C2 C1 112.9(6) . . ?  
 N3 C3 N1 126.4(7) . . ?  
 N3 C3 O3 113.4(6) . 4\_676 ?  
 N1 C3 O3 120.2(6) . 4\_676 ?  
 N2 C4 N4 126.8(7) . . ?  
 N2 C4 O4 114.1(6) . . ?  
 N4 C4 O4 119.1(6) . . ?  
 C6 O6 La 150.1(4) . 4\_576 ?  
 C6 O6 La 93.0(4) . . ?  
 La O6 La 116.76(16) 4\_576 . ?  
 C1 O1 La 149.5(4) . 4\_575 ?  
 C1 O1 La 94.2(4) . . ?  
 La O1 La 115.04(16) 4\_575 . ?  
 C1 O2 La 94.2(4) . . ?  
 C6 O5 La 94.9(4) . . ?  
 C7 O7 La 137.4(5) . . ?  
 O2 C1 O1 122.5(6) . . ?  
 O2 C1 C2 121.8(6) . . ?  
 O1 C1 C2 115.7(6) . . ?  
 O2 C1 La 61.9(3) . . ?  
 O1 C1 La 60.9(3) . . ?

C2 C1 La 174.1(5) . . ?  
O5 C6 O6 123.3(6) . . ?  
O5 C6 C5 119.7(6) . . ?  
O6 C6 C5 116.9(6) . . ?  
O5 C6 La 61.2(3) . . ?  
O6 C6 La 62.2(3) . . ?  
C5 C6 La 177.5(5) . . ?  
C7 N5 C8 122.0(7) . . ?  
C7 N5 C9 120.7(7) . . ?  
C8 N5 C9 116.2(6) . . ?  
O4 C5 C6 112.7(6) . . ?  
C10 O8 La 132.7(5) . . ?  
C10 N6 C12 123.0(8) . . ?  
C10 N6 C11 119.6(7) . . ?  
C12 N6 C11 117.4(8) . . ?  
O7 C7 N5 126.0(7) . . ?  
O8 C10 N6 123.5(8) . . ?  
N4 N3 C3 116.5(6) . . ?  
N3 N4 C4 116.4(6) . . ?

\_refine\_diff\_density\_max 0.921  
\_refine\_diff\_density\_min -1.232  
\_refine\_diff\_density\_rms 0.199

- MIL-165 : Tb(OTz)Cl(DMF)<sub>2</sub>  
data\_shelx

```
_audit_creation_method      'SHELXL-2014/7'
_shelx_SHELXL_version_number '2014/7'
_chemical_name_systematic   ?
_chemical_name_common       'OTz-Tb-1'
_chemical_melting_point     ?
_chemical_formula_moiety    'C24H30Cl2N12O16Tb1'
_chemical_formula_sum
'C24 H30 Cl2 N12 O16 Tb1'
_chemical_formula_weight    377.11
```

```
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'Cl' 'Cl' 0.1484 0.1585
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'Tb' 'Tb' -0.1723 4.1537
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

```
_space_group_crystal_system triclinic
_space_group_IT_number      2
_space_group_name_H-M_alt   'P -1'
_space_group_name_Hall      '-P 1'
```

```
_shelx_space_group_comment
```

```
;
```

The symmetry employed for this shelxl refinement is uniquely defined by the following loop, which should always be used as a source of symmetry information in preference to the above space-group names. They are only intended as comments.

```
;
```

loop\_  
\_space\_group\_symop\_operation\_xyz  
'x, y, z'  
'-x, -y, -z'

\_cell\_length\_a            8.443(5)  
\_cell\_length\_b            10.802(6)  
\_cell\_length\_c            11.764(8)  
\_cell\_angle\_alpha         64.44(2)  
\_cell\_angle\_beta          84.15(3)  
\_cell\_angle\_gamma         89.13(4)  
\_cell\_volume              962.2(10)  
\_cell\_formula\_units\_Z     3  
\_cell\_measurement\_temperature 149(2)  
\_cell\_measurement\_reflns\_used 6046  
\_cell\_measurement\_theta\_min 2.091  
\_cell\_measurement\_theta\_max 25.118

\_exptl\_crystal\_description platelet  
\_exptl\_crystal\_colour     ?  
\_exptl\_crystal\_density\_meas ?  
\_exptl\_crystal\_density\_method ?  
\_exptl\_crystal\_density\_diffn 1.952  
\_exptl\_crystal\_F\_000      550  
\_exptl\_transmission\_factor\_min ?  
\_exptl\_transmission\_factor\_max ?  
\_exptl\_crystal\_size\_max    0.050  
\_exptl\_crystal\_size\_mid    0.010  
\_exptl\_crystal\_size\_min    0.005  
\_exptl\_absorpt\_coefficient\_mu 3.867  
\_shelx\_estimated\_absorpt\_T\_min 0.830  
\_shelx\_estimated\_absorpt\_T\_max 0.981  
\_exptl\_absorpt\_correction\_type multiscan  
\_exptl\_absorpt\_correction\_T\_min 0.3806  
\_exptl\_absorpt\_correction\_T\_max 0.7452  
\_exptl\_absorpt\_process\_details 'sadabs'  
\_exptl\_absorpt\_special\_details ?  
\_diffn\_ambient\_temperature 293(2)  
\_diffn\_radiation\_wavelength 0.71073  
\_diffn\_radiation\_type      MoK\alpha  
\_diffn\_source              'fine-focus sealed tube'  
\_diffn\_radiation\_monochromator graphite  
\_diffn\_measurement\_device\_type 'CCD area detector'  
\_diffn\_measurement\_method   'phi and omega scans'  
\_diffn\_detector\_area\_resol\_mean ?

```

_diffrn_reflns_number      17158
_diffrn_reflns_av_unetl/netl  0.3552
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.3561
_diffrn_reflns_limit_h_min   -10
_diffrn_reflns_limit_h_max    10
_diffrn_reflns_limit_k_min   -12
_diffrn_reflns_limit_k_max    12
_diffrn_reflns_limit_l_min   -14
_diffrn_reflns_limit_l_max    13
_diffrn_reflns_theta_min     2.091
_diffrn_reflns_theta_max     25.118
_diffrn_reflns_theta_full    25.118
_diffrn_measured_fraction_theta_max 0.966
_diffrn_measured_fraction_theta_full 0.966
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_max 0.966
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_full 0.966
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_max 0.966
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_full 0.966
_reflns_number_total        3317
_reflns_number_gt           1486
_reflns_threshold_expression 'I > 2\sigma(I)'
_reflns_Friedel_coverage     0.000
_reflns_Friedel_fraction_max .
_reflns_Friedel_fraction_full .

```

```
_reflns_special_details
```

```
;
```

Reflections were merged by SHELXL according to the crystal class for the calculation of statistics and refinement.

\_reflns\_Friedel\_fraction is defined as the number of unique Friedel pairs measured divided by the number that would be possible theoretically, ignoring centric projections and systematic absences.

```
;
```

```

_computing_data_collection  'SAINT'
_computing_cell_refinement  'SAINT'
_computing_data_reduction   'SAINT'
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)'
_computing_molecular_graphics ?
_computing_publication_material ?
_refine_special_details     ?
_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd

```



```

_refine_ls_matrix_type      full
_refine_ls_weighting_scheme  calc
_refine_ls_weighting_details
'w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0917P)^2^] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary  ?
_atom_sites_solution_secondary ?
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment constr
_refine_ls_extinction_method  none
_refine_ls_extinction_coef    .
_refine_ls_number_reflns      3317
_refine_ls_number_parameters  216
_refine_ls_number_restraints   0
_refine_ls_R_factor_all        0.2241
_refine_ls_R_factor_gt         0.1031
_refine_ls_wR_factor_ref        0.2667
_refine_ls_wR_factor_gt         0.2093
_refine_ls_goodness_of_fit_ref  0.948
_refine_ls_restrained_S_all     0.948
_refine_ls_shift/su_max         0.000
_refine_ls_shift/su_mean        0.000

```

```
loop_
```

```

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_site_symmetry_order
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags_posn
_atom_site_refinement_flags_adp
_atom_site_refinement_flags_occupancy
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Tb1 Tb 0.42264(15) 0.45493(13) 0.17901(11) 0.0339(5) Uani 1 1 d . . . . .
Cl1 Cl 0.4025(8) 0.6571(6) 0.2527(5) 0.0425(16) Uani 1 1 d . . . . .
O1T O 0.2269(17) -0.4572(16) 0.0425(13) 0.035(4) Uani 1 1 d . . . . .
O2T O 0.3080(18) -0.3960(17) -0.1629(13) 0.047(5) Uani 1 1 d . . . . .
C1T C 0.214(3) -0.396(3) -0.073(2) 0.038(6) Uiso 1 1 d . . . . .
C2T C 0.063(3) -0.314(3) -0.113(2) 0.044(7) Uiso 1 1 d . . . . .
H2T1 H 0.0916 -0.2249 -0.1864 0.053 Uiso 1 1 calc R U . . .

```

H2T2 H -0.0104 -0.3655 -0.1396 0.053 Uiso 1 1 calc R U ...  
O3T O -0.0162(18) -0.2918(17) -0.0086(14) 0.039(4) Uani 1 1 d .....  
C3T C 0.062(3) -0.209(2) 0.0262(19) 0.030(6) Uani 1 1 d .....  
N3T N -0.011(2) -0.198(2) 0.1278(17) 0.033(5) Uani 1 1 d .....  
N2T N 0.198(2) -0.147(2) -0.0397(16) 0.038(5) Uani 1 1 d .....  
N4T N 0.054(2) -0.111(2) 0.1604(16) 0.032(5) Uani 1 1 d .....  
N1T N 0.261(2) -0.058(2) -0.0078(18) 0.043(5) Uani 1 1 d .....  
C4T C 0.184(3) -0.040(3) 0.088(2) 0.038(6) Uani 1 1 d .....  
O4T O 0.2388(18) 0.0513(15) 0.1242(12) 0.032(4) Uani 1 1 d .....  
C5T C 0.348(3) 0.147(2) 0.034(2) 0.041(6) Uani 1 1 d .....  
H5T1 H 0.3058 0.1888 -0.0490 0.049 Uiso 1 1 calc R U ...  
H5T2 H 0.4489 0.1017 0.0254 0.049 Uiso 1 1 calc R U ...  
C6T C 0.379(3) 0.258(3) 0.080(2) 0.039(6) Uiso 1 1 d .....  
O5T O 0.4587(17) 0.3621(15) 0.0086(13) 0.031(4) Uiso 1 1 d .....  
O6T O 0.3299(18) 0.2350(16) 0.1936(13) 0.034(4) Uiso 1 1 d .....  
O7D1 O 0.4826(16) 0.3111(14) 0.3782(12) 0.028(4) Uani 1 1 d .....  
C7D1 C 0.451(3) 0.253(3) 0.496(2) 0.040(6) Uiso 1 1 d .....  
H8 H 0.4926 0.2985 0.5408 0.048 Uiso 1 1 calc R U ...  
N5 N 0.374(2) 0.146(2) 0.5635(18) 0.045(5) Uiso 1 1 d .....  
C8D1 C 0.346(4) 0.085(3) 0.704(2) 0.057(8) Uani 1 1 d .....  
H8D1 H 0.2312 0.0778 0.7305 0.085 Uiso 1 1 calc R U ...  
H8D2 H 0.3975 0.1439 0.7350 0.085 Uiso 1 1 calc R U ...  
H8D3 H 0.3908 -0.0066 0.7404 0.085 Uiso 1 1 calc R U ...  
C9D1 C 0.305(3) 0.062(3) 0.509(2) 0.053(7) Uiso 1 1 d .....  
H9D1 H 0.3548 -0.0274 0.5394 0.079 Uiso 1 1 calc R U ...  
H9D2 H 0.3233 0.1090 0.4164 0.079 Uiso 1 1 calc R U ...  
H9D3 H 0.1900 0.0488 0.5353 0.079 Uiso 1 1 calc R U ...  
O8D O 0.176(2) 0.3939(17) 0.3144(14) 0.039(4) Uani 1 1 d .....  
C10D C 0.067(3) 0.461(3) 0.323(2) 0.038(6) Uani 1 1 d .....  
H10 H 0.0826 0.5574 0.2724 0.045 Uiso 1 1 calc R U ...  
N6D N -0.072(3) 0.423(2) 0.3935(17) 0.044(6) Uani 1 1 d .....  
C11D C -0.108(4) 0.276(4) 0.460(4) 0.102(15) Uani 1 1 d .....  
C12D C -0.198(3) 0.515(3) 0.395(2) 0.046(7) Uani 1 1 d .....  
H12A H -0.1521 0.6069 0.3704 0.069 Uiso 1 1 calc R U ...  
H12B H -0.2542 0.4808 0.4806 0.069 Uiso 1 1 calc R U ...  
H12C H -0.2733 0.5194 0.3353 0.069 Uiso 1 1 calc R U ...

loop\_  
\_atom\_site\_aniso\_label  
\_atom\_site\_aniso\_U\_11  
\_atom\_site\_aniso\_U\_22  
\_atom\_site\_aniso\_U\_33  
\_atom\_site\_aniso\_U\_23  
\_atom\_site\_aniso\_U\_13  
\_atom\_site\_aniso\_U\_12

Tb1 0.0351(7) 0.0336(7) 0.0297(7) -0.0127(5) 0.0086(4) -0.0085(5)  
 Cl1 0.047(4) 0.040(4) 0.042(3) -0.022(3) 0.008(3) -0.007(3)  
 O1T 0.023(9) 0.045(10) 0.036(9) -0.017(8) 0.002(7) 0.003(8)  
 O2T 0.040(10) 0.060(12) 0.026(8) -0.009(8) 0.011(7) 0.034(10)  
 O3T 0.030(9) 0.046(11) 0.048(10) -0.030(9) 0.013(7) 0.002(9)  
 C3T 0.048(16) 0.010(12) 0.025(12) 0.001(10) -0.012(11) 0.004(12)  
 N3T 0.030(12) 0.038(12) 0.050(12) -0.039(11) 0.000(9) 0.004(11)  
 N2T 0.043(13) 0.037(13) 0.026(10) -0.007(10) 0.007(9) -0.009(12)  
 N4T 0.023(11) 0.041(13) 0.029(10) -0.012(10) -0.002(8) -0.009(11)  
 N1T 0.042(13) 0.045(14) 0.043(12) -0.021(11) -0.002(10) 0.000(12)  
 C4T 0.046(17) 0.031(14) 0.041(14) -0.021(12) 0.008(12) -0.002(14)  
 O4T 0.035(9) 0.025(9) 0.028(8) -0.005(7) 0.004(7) -0.024(8)  
 C5T 0.038(15) 0.032(14) 0.045(14) -0.013(12) 0.014(11) -0.017(13)  
 O7D1 0.013(8) 0.018(8) 0.038(8) -0.002(7) 0.008(6) 0.001(7)  
 C8D1 0.07(2) 0.07(2) 0.044(16) -0.038(15) -0.013(14) 0.009(18)  
 O8D 0.038(10) 0.037(10) 0.044(10) -0.020(8) -0.006(8) 0.010(10)  
 C10D 0.054(18) 0.021(14) 0.027(13) 0.000(11) 0.004(12) -0.020(14)  
 N6D 0.051(14) 0.027(12) 0.034(11) 0.001(10) 0.015(10) -0.015(12)  
 C11D 0.06(2) 0.07(2) 0.15(3) -0.03(2) 0.05(2) 0.02(2)  
 C12D 0.034(15) 0.042(17) 0.054(16) -0.012(14) -0.009(12) -0.013(14)

\_geom\_special\_details

;

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes)  
 are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken  
 into account individually in the estimation of esds in distances, angles  
 and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only  
 used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic)  
 treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2

\_geom\_bond\_distance

\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2

\_geom\_bond\_publ\_flag

Tb1 O7D1 2.288(13) . ?

Tb1 O1T 2.321(14) 1\_565 ?

Tb1 O2T 2.363(14) 2\_655 ?

Tb1 O5T 2.372(15) 2\_665 ?

Tb1 O8D 2.403(16) . ?

Tb1 O6T 2.442(16) . ?

Tb1 O5T 2.591(14) . ?

Tb1 Cl1 2.673(6) . ?

Tb1 C6T 2.87(3) . ?  
 Tb1 Tb1 3.971(3) 2\_665 ?  
 O1T C1T 1.24(3) . ?  
 O1T Tb1 2.321(14) 1\_545 ?  
 O2T C1T 1.26(3) . ?  
 O2T Tb1 2.363(14) 2\_655 ?  
 C1T C2T 1.54(3) . ?  
 C2T O3T 1.45(3) . ?  
 O3T C3T 1.34(3) . ?  
 C3T N2T 1.33(3) . ?  
 C3T N3T 1.34(3) . ?  
 N3T N4T 1.30(3) . ?  
 N2T N1T 1.32(3) . ?  
 N4T C4T 1.34(3) . ?  
 N1T C4T 1.33(3) . ?  
 C4T O4T 1.33(3) . ?  
 O4T C5T 1.39(3) . ?  
 C5T C6T 1.55(4) . ?  
 C6T O5T 1.23(3) . ?  
 C6T O6T 1.27(2) . ?  
 O5T Tb1 2.372(15) 2\_665 ?  
 O7D1 C7D1 1.26(2) . ?  
 C7D1 N5 1.23(3) . ?  
 N5 C9D1 1.47(3) . ?  
 N5 C8D1 1.49(3) . ?  
 O8D C10D 1.19(3) . ?  
 C10D N6D 1.33(3) . ?  
 N6D C12D 1.45(3) . ?  
 N6D C11D 1.46(4) . ?

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
 \_geom\_angle  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
 \_geom\_angle\_publ\_flag  
 O7D1 Tb1 O1T 147.3(5) . 1\_565 ?  
 O7D1 Tb1 O2T 72.2(5) . 2\_655 ?  
 O1T Tb1 O2T 136.6(5) 1\_565 2\_655 ?  
 O7D1 Tb1 O5T 139.7(5) . 2\_665 ?  
 O1T Tb1 O5T 72.4(5) 1\_565 2\_665 ?  
 O2T Tb1 O5T 75.4(5) 2\_655 2\_665 ?  
 O7D1 Tb1 O8D 73.1(5) . . ?

O1T Tb1 O8D 75.1(5) 1\_565 . ?  
 O2T Tb1 O8D 144.1(5) 2\_655 . ?  
 O5T Tb1 O8D 139.9(5) 2\_665 . ?  
 O7D1 Tb1 O6T 79.7(5) . . ?  
 O1T Tb1 O6T 83.6(5) 1\_565 . ?  
 O2T Tb1 O6T 91.7(6) 2\_655 . ?  
 O5T Tb1 O6T 124.9(5) 2\_665 . ?  
 O8D Tb1 O6T 73.1(5) . . ?  
 O7D1 Tb1 O5T 117.1(5) . . ?  
 O1T Tb1 O5T 71.0(5) 1\_565 . ?  
 O2T Tb1 O5T 72.6(5) 2\_655 . ?  
 O5T Tb1 O5T 73.8(6) 2\_665 . ?  
 O8D Tb1 O5T 116.5(5) . . ?  
 O6T Tb1 O5T 51.4(5) . . ?  
 O7D1 Tb1 Cl1 88.1(4) . . ?  
 O1T Tb1 Cl1 93.4(4) 1\_565 . ?  
 O2T Tb1 Cl1 109.2(5) 2\_655 . ?  
 O5T Tb1 Cl1 80.5(4) 2\_665 . ?  
 O8D Tb1 Cl1 78.6(4) . . ?  
 O6T Tb1 Cl1 151.3(4) . . ?  
 O5T Tb1 Cl1 153.0(4) . . ?  
 O7D1 Tb1 C6T 99.9(6) . . ?  
 O1T Tb1 C6T 74.8(6) 1\_565 . ?  
 O2T Tb1 C6T 82.4(7) 2\_655 . ?  
 O5T Tb1 C6T 98.9(6) 2\_665 . ?  
 O8D Tb1 C6T 94.6(6) . . ?  
 O6T Tb1 C6T 26.1(6) . . ?  
 O5T Tb1 C6T 25.4(5) . . ?  
 Cl1 Tb1 C6T 167.7(5) . . ?  
 O7D1 Tb1 Tb1 138.8(3) . 2\_665 ?  
 O1T Tb1 Tb1 66.9(3) 1\_565 2\_665 ?  
 O2T Tb1 Tb1 69.8(3) 2\_655 2\_665 ?  
 O5T Tb1 Tb1 38.8(3) 2\_665 2\_665 ?  
 O8D Tb1 Tb1 138.5(4) . 2\_665 ?  
 O6T Tb1 Tb1 86.3(3) . 2\_665 ?  
 O5T Tb1 Tb1 35.0(3) . 2\_665 ?  
 Cl1 Tb1 Tb1 118.86(14) . 2\_665 ?  
 C6T Tb1 Tb1 60.2(5) . 2\_665 ?  
 C1T O1T Tb1 139.8(14) . 1\_545 ?  
 C1T O2T Tb1 133.1(15) . 2\_655 ?  
 O1T C1T O2T 128(2) . . ?  
 O1T C1T C2T 118(2) . . ?  
 O2T C1T C2T 115(2) . . ?  
 O3T C2T C1T 109.9(18) . . ?  
 C3T O3T C2T 116.0(18) . . ?

N2T C3T N3T 127(2) .. ?  
 N2T C3T O3T 119(2) .. ?  
 N3T C3T O3T 114(2) .. ?  
 N4T N3T C3T 116(2) .. ?  
 N1T N2T C3T 116(2) .. ?  
 N3T N4T C4T 117.5(19) .. ?  
 N2T N1T C4T 117(2) .. ?  
 O4T C4T N1T 121(2) .. ?  
 O4T C4T N4T 114(2) .. ?  
 N1T C4T N4T 126(2) .. ?  
 C4T O4T C5T 113.8(18) .. ?  
 O4T C5T C6T 107.4(18) .. ?  
 O5T C6T O6T 122(2) .. ?  
 O5T C6T C5T 119(2) .. ?  
 O6T C6T C5T 119(2) .. ?  
 O5T C6T Tb1 64.4(13) .. ?  
 O6T C6T Tb1 57.7(12) .. ?  
 C5T C6T Tb1 176.4(16) .. ?  
 C6T O5T Tb1 161.3(16) . 2\_665 ?  
 C6T O5T Tb1 90.2(13) .. ?  
 Tb1 O5T Tb1 106.2(6) 2\_665 . ?  
 C6T O6T Tb1 96.2(15) .. ?  
 C7D1 O7D1 Tb1 152.3(13) .. ?  
 N5 C7D1 O7D1 130(3) .. ?  
 C7D1 N5 C9D1 122(2) .. ?  
 C7D1 N5 C8D1 125(2) .. ?  
 C9D1 N5 C8D1 113(2) .. ?  
 C10D O8D Tb1 131.3(15) .. ?  
 O8D C10D N6D 130(2) .. ?  
 C10D N6D C12D 125(2) .. ?  
 C10D N6D C11D 116(2) .. ?  
 C12D N6D C11D 118(2) .. ?

\_refine\_diff\_density\_max 2.935  
 \_refine\_diff\_density\_min -3.027  
 \_refine\_diff\_density\_rms 0.321

- MIL-166:  $\text{Tb}_2(\text{OTz})_3(\text{DMF})_4$   
data\_shelx

```
_audit_creation_method      'SHELXL-2014/7'
_shelx_SHELXL_version_number '2014/7'
_chemical_name_systematic   ?
_chemical_name_common       "OTz-Tb-2"
_chemical_melting_point     ?
_chemical_formula_moiety     C15H20N8O11Tb
_chemical_formula_sum
'C15 H20 N8 O11 Tb'
_chemical_formula_weight     647.31
```

```
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'Tb' 'Tb' -0.1723 4.1537
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

```
_space_group_crystal_system triclinic
_space_group_IT_number      2
_space_group_name_H-M_alt   'P -1'
_space_group_name_Hall      '-P 1'
```

```
_shelx_space_group_comment
;
```

The symmetry employed for this shelxl refinement is uniquely defined by the following loop, which should always be used as a source of symmetry information in preference to the above space-group names. They are only intended as comments.

```
;
```

```
loop_
_space_group_symop_operation_xyz
```

'x, y, z'

'-x, -y, -z'

_cell_length_a	10.177(3)
_cell_length_b	11.787(4)
_cell_length_c	12.028(3)
_cell_angle_alpha	113.632(13)
_cell_angle_beta	92.422(17)
_cell_angle_gamma	102.029(14)
_cell_volume	1280.0(7)
_cell_formula_units_Z	2
_cell_measurement_temperature	293(2)
_cell_measurement_reflns_used	8481
_cell_measurement_theta_min	1.946
_cell_measurement_theta_max	26.695
_exptl_crystal_description	needle
_exptl_crystal_colour	red
_exptl_crystal_density_meas	?
_exptl_crystal_density_method	?
_exptl_crystal_density_diffrn	1.680
_exptl_crystal_F_000	638
_exptl_transmission_factor_min	?
_exptl_transmission_factor_max	?
_exptl_crystal_size_max	0.300
_exptl_crystal_size_mid	0.030
_exptl_crystal_size_min	0.030
_exptl_absorpt_coefficient_mu	2.828
_shelx_estimated_absorpt_T_min	0.484
_shelx_estimated_absorpt_T_max	0.920
_exptl_absorpt_correction_type	multi-scan
_exptl_absorpt_correction_T_min	0.6045
_exptl_absorpt_correction_T_max	0.7454
_exptl_absorpt_process_details	'sadabs'
_exptl_absorpt_special_details	?
_diffrn_ambient_temperature	293(2)
_diffrn_radiation_wavelength	0.71073
_diffrn_radiation_type	MoK\alpha
_diffrn_source	'fine-focus sealed tube'
_diffrn_radiation_monochromator	graphite
_diffrn_measurement_device_type	'CCD area detector'
_diffrn_measurement_method	'phi and omega scans'
_diffrn_detector_area_resol_mean	?
_diffrn_reflns_number	9788
_diffrn_reflns_av_unetl/netl	0.3078



```
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.1327
_diffrn_reflns_limit_h_min -11
_diffrn_reflns_limit_h_max 12
_diffrn_reflns_limit_k_min -13
_diffrn_reflns_limit_k_max 14
_diffrn_reflns_limit_l_min -15
_diffrn_reflns_limit_l_max 14
_diffrn_reflns_theta_min 1.946
_diffrn_reflns_theta_max 26.695
_diffrn_reflns_theta_full 25.242
_diffrn_measured_fraction_theta_max 0.916
_diffrn_measured_fraction_theta_full 0.956
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_max 0.916
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_full 0.956
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_max 0.916
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_full 0.956
_reflns_number_total 4967
_reflns_number_gt 2104
_reflns_threshold_expression 'I > 2\sigma(I)'
_reflns_Friedel_coverage 0.000
_reflns_Friedel_fraction_max .
_reflns_Friedel_fraction_full .

_reflns_special_details
;
Reflections were merged by SHELXL according to the crystal
class for the calculation of statistics and refinement.

_reflns_Friedel_fraction is defined as the number of unique
Friedel pairs measured divided by the number that would be
possible theoretically, ignoring centric projections and
systematic absences.
;

_computing_data_collection 'SAINT'
_computing_cell_refinement 'SAINT'
_computing_data_reduction 'SAINT'
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)'
_computing_molecular_graphics ?
_computing_publication_material ?
_refine_special_details ?
_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
```

```

_refine_ls_weighting_details
'w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0992P)^2^] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary   ?
_atom_sites_solution_secondary ?
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment constr
_refine_ls_extinction_method    none
_refine_ls_extinction_coef      .
_refine_ls_number_reflns       4967
_refine_ls_number_parameters    310
_refine_ls_number_restraints    0
_refine_ls_R_factor_all        0.1976
_refine_ls_R_factor_gt         0.0758
_refine_ls_wR_factor_ref       0.2370
_refine_ls_wR_factor_gt        0.1868
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 0.946
_refine_ls_restrained_S_all     0.946
_refine_ls_shift/su_max        0.000
_refine_ls_shift/su_mean       0.000

```

```
loop_
```

```

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_site_symmetry_order
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags_posn
_atom_site_refinement_flags_adp
_atom_site_refinement_flags_occupancy
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Tb Tb 0.08404(10) 0.09864(8) 0.17635(7) 0.0338(3) Uani 1 1 d . . . . .
O1 O -1.0772(14) -0.2331(11) -0.0724(11) 0.056(4) Uani 1 1 d . . . . .
O2 O -0.9743(12) -0.1220(10) 0.1249(10) 0.041(3) Uani 1 1 d . . . . .
C1 C -1.0192(18) -0.2233(17) 0.0237(15) 0.037(4) Uani 1 1 d . . . . .
C2 C -0.9999(18) -0.3518(17) 0.0186(17) 0.048(5) Uani 1 1 d . . . . .
H2A H -1.0865 -0.4043 0.0196 0.057 Uiso 1 1 calc R U . . .
H2B H -0.9665 -0.3969 -0.0571 0.057 Uiso 1 1 calc R U . . .
O3 O -0.9039(13) -0.3303(11) 0.1228(10) 0.041(3) Uani 1 1 d . . . . .
C3 C -0.778(2) -0.2749(18) 0.1226(18) 0.048(5) Uani 1 1 d . . . . .

```

N1 N -0.6089(16) -0.1995(15) 0.0341(12) 0.047(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 N2 N -0.6947(15) -0.2410(16) 0.2296(13) 0.049(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 N3 N -0.5705(16) -0.1793(16) 0.2419(14) 0.055(5) Uani 1 1 d . . . . .  
 N4 N -0.7393(16) -0.2605(14) 0.0238(13) 0.050(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 C4 C -0.5289(19) -0.1603(18) 0.1404(16) 0.046(5) Uani 1 1 d . . . . .  
 O4 O -0.4031(12) -0.0913(13) 0.1622(11) 0.056(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 C5 C -0.3487(18) -0.082(2) 0.0575(15) 0.054(6) Uani 1 1 d . . . . .  
 H5A H -0.4024 -0.0434 0.0206 0.065 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H5B H -0.3460 -0.1651 -0.0035 0.065 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C6 C -0.2060(17) 0.0037(17) 0.1092(17) 0.040(5) Uani 1 1 d . . . . .  
 O5 O -0.1362(11) 0.0075(10) 0.0228(9) 0.034(3) Uani 1 1 d . . . . .  
 O6 O -0.1540(13) 0.0564(14) 0.2183(11) 0.062(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 O7 O 0.3131(14) 0.0504(12) 0.2140(11) 0.061(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 O8 O 0.3106(13) 0.2402(12) 0.2368(11) 0.048(3) Uani 1 1 d . . . . .  
 C7 C 0.371(2) 0.162(2) 0.2414(15) 0.044(5) Uani 1 1 d . . . . .  
 C8 C 0.523(2) 0.2019(19) 0.2860(19) 0.075(8) Uani 1 1 d . . . . .  
 H8A H 0.5392 0.1887 0.3594 0.090 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H8B H 0.5688 0.1492 0.2236 0.090 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 O9 O 0.5777(14) 0.3344(13) 0.3120(14) 0.078(5) Uani 1 1 d . . . . .  
 C9 C 0.535(2) 0.416(2) 0.4087(18) 0.052(6) Uani 1 1 d . . . . .  
 N5 N 0.474(2) 0.3789(18) 0.486(2) 0.073(6) Uani 1 1 d . . . . .  
 N6 N 0.440(2) 0.469(2) 0.5834(18) 0.074(6) Uani 1 1 d . . . . .  
 O10 O 0.1068(14) 0.0951(13) 0.3692(10) 0.057(4) Uani 1 1 d . . . . .  
 N7 N 0.203(2) 0.0304(15) 0.4991(13) 0.063(5) Uani 1 1 d . . . . .  
 C10 C 0.146(2) 0.0165(19) 0.3954(15) 0.055(6) Uani 1 1 d . . . . .  
 H10 H 0.1328 -0.0643 0.3318 0.066 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C11 C 0.251(3) -0.066(2) 0.524(2) 0.082(7) Uiso 1 1 d . . . . .  
 H11A H 0.1874 -0.1006 0.5658 0.123 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H11B H 0.3378 -0.0281 0.5741 0.123 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H11C H 0.2590 -0.1332 0.4479 0.123 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C12 C 0.232(3) 0.144(3) 0.589(2) 0.121(12) Uani 1 1 d . . . . .  
 H12A H 0.2198 0.2054 0.5589 0.182 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H12B H 0.3243 0.1650 0.6261 0.182 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H12C H 0.1726 0.1448 0.6496 0.182 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 O11 O 0.0458(17) 0.2890(15) 0.3152(14) 0.067(5) Uani 1 1 d . . . . .  
 C13 C -0.018(3) 0.353(2) 0.3051(19) 0.075(8) Uani 1 1 d . . . . .  
 H13 H -0.1067 0.3121 0.2656 0.090 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 N8 N 0.018(2) 0.4861(18) 0.3443(17) 0.066(5) Uani 1 1 d . . . . .  
 C15 C -0.074(3) 0.545(3) 0.324(3) 0.128(11) Uiso 1 1 d . . . . .  
 H15A H -0.1565 0.4821 0.2794 0.192 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H15B H -0.0393 0.5903 0.2762 0.192 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H15C H -0.0919 0.6036 0.4004 0.192 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C14 C 0.158(3) 0.546(3) 0.384(3) 0.144(14) Uani 1 1 d . . . . .  
 H14A H 0.1857 0.5379 0.4573 0.216 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H14B H 0.1736 0.6346 0.4005 0.216 Uiso 1 1 calc R U . . .

H14C H 0.2094 0.5055 0.3211 0.216 Uiso 1 1 calc R U . . .

loop\_

\_atom\_site\_aniso\_label

\_atom\_site\_aniso\_U\_11

\_atom\_site\_aniso\_U\_22

\_atom\_site\_aniso\_U\_33

\_atom\_site\_aniso\_U\_23

\_atom\_site\_aniso\_U\_13

\_atom\_site\_aniso\_U\_12

Tb 0.0362(6) 0.0340(5) 0.0291(4) 0.0123(3) -0.0025(3) 0.0075(4)

O1 0.068(10) 0.037(7) 0.054(8) 0.025(6) -0.025(7) -0.010(7)

O2 0.053(8) 0.036(7) 0.039(7) 0.017(6) 0.004(6) 0.016(6)

C1 0.033(11) 0.046(11) 0.031(9) 0.018(9) 0.000(8) 0.005(9)

C2 0.028(11) 0.046(12) 0.072(13) 0.036(10) -0.013(10) -0.002(9)

O3 0.044(9) 0.043(7) 0.052(8) 0.032(6) 0.010(6) 0.015(7)

C3 0.042(14) 0.055(13) 0.070(14) 0.044(11) 0.015(11) 0.020(11)

N1 0.044(11) 0.065(11) 0.027(8) 0.015(7) 0.003(7) 0.016(9)

N2 0.018(9) 0.091(13) 0.043(9) 0.038(9) 0.000(7) 0.006(9)

N3 0.032(10) 0.092(13) 0.050(10) 0.042(10) 0.006(8) 0.011(9)

N4 0.039(11) 0.052(10) 0.043(9) 0.010(8) 0.009(8) 0.000(8)

C4 0.031(12) 0.061(13) 0.045(11) 0.024(10) 0.002(9) 0.006(10)

O4 0.021(7) 0.092(11) 0.052(8) 0.036(8) 0.005(6) -0.003(7)

C5 0.034(12) 0.091(16) 0.034(10) 0.037(11) 0.006(9) -0.010(11)

C6 0.013(10) 0.055(12) 0.059(13) 0.032(10) 0.004(9) 0.006(9)

O5 0.021(7) 0.057(8) 0.022(6) 0.015(5) 0.012(5) 0.011(6)

O6 0.036(8) 0.100(11) 0.029(7) 0.015(7) 0.001(6) -0.001(8)

O7 0.067(10) 0.040(8) 0.056(9) 0.006(7) -0.007(7) 0.007(8)

O8 0.037(8) 0.043(8) 0.054(8) 0.018(6) -0.014(6) -0.001(7)

C7 0.047(14) 0.035(12) 0.030(10) -0.004(9) 0.009(9) 0.006(11)

C8 0.039(13) 0.059(15) 0.060(14) -0.032(11) -0.012(11) -0.006(11)

O9 0.047(10) 0.053(10) 0.084(11) -0.019(8) 0.007(8) 0.006(8)

C9 0.037(13) 0.042(14) 0.049(13) 0.006(10) -0.015(10) -0.019(10)

N5 0.067(14) 0.071(14) 0.077(14) 0.035(13) -0.006(12) 0.006(12)

N6 0.069(14) 0.075(15) 0.061(13) 0.021(11) -0.007(11) 0.000(12)

O10 0.080(11) 0.064(9) 0.033(7) 0.029(7) 0.000(7) 0.017(8)

N7 0.105(16) 0.050(11) 0.026(9) 0.013(8) -0.014(9) 0.014(10)

C10 0.083(17) 0.049(13) 0.018(9) -0.001(9) 0.015(10) 0.013(12)

C12 0.18(3) 0.12(2) 0.061(17) 0.024(17) -0.027(19) 0.06(2)

O11 0.079(12) 0.076(11) 0.065(10) 0.035(9) 0.018(9) 0.049(10)

C13 0.08(2) 0.069(19) 0.044(13) 0.005(12) 0.002(13) -0.018(15)

N8 0.060(14) 0.069(14) 0.094(14) 0.047(11) 0.026(11) 0.042(12)

C14 0.10(3) 0.15(3) 0.23(4) 0.12(3) 0.06(3) 0.02(2)

\_geom\_special\_details

;

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2

\_geom\_bond\_distance

\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2

\_geom\_bond\_publ\_flag

Tb O11 2.322(16) . ?

Tb O10 2.339(11) . ?

Tb O2 2.353(11) 1\_655 ?

Tb O5 2.359(10) 2 ?

Tb O1 2.389(11) 2\_455 ?

Tb O8 2.431(11) . ?

Tb O6 2.485(13) . ?

Tb O7 2.575(14) . ?

Tb O5 2.578(10) . ?

Tb C7 2.85(2) . ?

Tb C6 2.884(17) . ?

Tb Tb 4.019(2) 2 ?

O1 C1 1.228(18) . ?

O1 Tb 2.389(11) 2\_455 ?

O2 C1 1.294(18) . ?

O2 Tb 2.353(11) 1\_455 ?

C1 C2 1.54(2) . ?

C2 O3 1.459(19) . ?

O3 C3 1.32(2) . ?

C3 N4 1.33(2) . ?

C3 N2 1.37(2) . ?

N1 C4 1.34(2) . ?

N1 N4 1.35(2) . ?

N2 N3 1.290(19) . ?

N3 C4 1.39(2) . ?

C4 O4 1.32(2) . ?

O4 C5 1.433(18) . ?

C5 C6 1.52(2) . ?

C6 O6 1.24(2) . ?

C6 O5 1.294(19) . ?

O5 Tb 2.359(10) 2 ?  
 O7 C7 1.23(2) . ?  
 O8 C7 1.22(2) . ?  
 C7 C8 1.53(3) . ?  
 C8 O9 1.44(2) . ?  
 O9 C9 1.34(2) . ?  
 C9 N6 1.29(3) 2\_666 ?  
 C9 N5 1.30(2) . ?  
 N5 N6 1.35(2) . ?  
 N6 C9 1.29(3) 2\_666 ?  
 O10 C10 1.22(2) . ?  
 N7 C10 1.29(2) . ?  
 N7 C12 1.30(3) . ?  
 N7 C11 1.45(3) . ?  
 O11 C13 1.13(3) . ?  
 C13 N8 1.40(3) . ?  
 N8 C15 1.34(3) . ?  
 N8 C14 1.42(3) . ?

loop\_  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
 \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
 \_geom\_angle  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
 \_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
 \_geom\_angle\_publ\_flag  
 O11 Tb O10 73.5(5) . . ?  
 O11 Tb O2 141.0(5) . 1\_655 ?  
 O10 Tb O2 78.2(4) . 1\_655 ?  
 O11 Tb O5 144.3(5) . 2 ?  
 O10 Tb O5 139.9(5) . 2 ?  
 O2 Tb O5 72.2(4) 1\_655 2 ?  
 O11 Tb O1 72.1(5) . 2\_455 ?  
 O10 Tb O1 144.3(5) . 2\_455 ?  
 O2 Tb O1 136.7(4) 1\_655 2\_455 ?  
 O5 Tb O1 72.5(4) 2 2\_455 ?  
 O11 Tb O8 77.8(5) . . ?  
 O10 Tb O8 86.8(4) . . ?  
 O2 Tb O8 127.1(5) 1\_655 . ?  
 O5 Tb O8 90.0(4) 2 . ?  
 O1 Tb O8 76.7(4) 2\_455 . ?  
 O11 Tb O6 71.6(5) . . ?  
 O10 Tb O6 76.7(5) . . ?  
 O2 Tb O6 76.2(5) 1\_655 . ?

O5 Tb O6 120.0(4) 2 . ?  
 O1 Tb O6 101.2(5) 2\_455 . ?  
 O8 Tb O6 148.2(4) . . ?  
 O11 Tb O7 117.4(5) . . ?  
 O10 Tb O7 71.0(5) . . ?  
 O2 Tb O7 76.5(4) 1\_655 . ?  
 O5 Tb O7 76.3(4) 2 . ?  
 O1 Tb O7 117.6(5) 2\_455 . ?  
 O8 Tb O7 50.7(4) . . ?  
 O6 Tb O7 141.1(5) . . ?  
 O11 Tb O5 101.1(5) . . ?  
 O10 Tb O5 125.7(4) . . ?  
 O2 Tb O5 74.5(4) 1\_655 . ?  
 O5 Tb O5 71.1(4) 2 . ?  
 O1 Tb O5 71.1(4) 2\_455 . ?  
 O8 Tb O5 146.2(4) . . ?  
 O6 Tb O5 51.8(3) . . ?  
 O7 Tb O5 141.5(4) . . ?  
 O11 Tb C7 97.3(6) . . ?  
 O10 Tb C7 77.3(5) . . ?  
 O2 Tb C7 102.1(5) 1\_655 . ?  
 O5 Tb C7 83.1(4) 2 . ?  
 O1 Tb C7 97.6(5) 2\_455 . ?  
 O8 Tb C7 25.2(4) . . ?  
 O6 Tb C7 153.7(5) . . ?  
 O7 Tb C7 25.6(5) . . ?  
 O5 Tb C7 153.9(4) . . ?  
 O11 Tb C6 87.9(6) . . ?  
 O10 Tb C6 99.9(5) . . ?  
 O2 Tb C6 71.0(5) 1\_655 . ?  
 O5 Tb C6 95.4(5) 2 . ?  
 O1 Tb C6 88.4(5) 2\_455 . ?  
 O8 Tb C6 161.8(5) . . ?  
 O6 Tb C6 25.4(4) . . ?  
 O7 Tb C6 147.5(5) . . ?  
 O5 Tb C6 26.7(4) . . ?  
 C7 Tb C6 173.0(6) . . ?  
 O11 Tb Tb 126.9(4) . 2 ?  
 O10 Tb Tb 145.4(3) . 2 ?  
 O2 Tb Tb 69.4(3) 1\_655 2 ?  
 O5 Tb Tb 37.4(3) 2 2 ?  
 O1 Tb Tb 67.4(3) 2\_455 2 ?  
 O8 Tb Tb 122.3(3) . 2 ?  
 O6 Tb Tb 84.1(3) . 2 ?  
 O7 Tb Tb 111.3(3) . 2 ?

O5 Tb Tb 33.7(2) . 2 ?  
 C7 Tb Tb 120.4(3) . 2 ?  
 C6 Tb Tb 58.8(4) . 2 ?  
 C1 O1 Tb 136.9(11) . 2\_455 ?  
 C1 O2 Tb 134.3(10) . 1\_455 ?  
 O1 C1 O2 128.7(17) . . ?  
 O1 C1 C2 113.3(15) . . ?  
 O2 C1 C2 118.0(14) . . ?  
 O3 C2 C1 110.5(13) . . ?  
 C3 O3 C2 115.3(13) . . ?  
 O3 C3 N4 120.7(18) . . ?  
 O3 C3 N2 113.2(16) . . ?  
 N4 C3 N2 126.0(18) . . ?  
 C4 N1 N4 118.4(15) . . ?  
 N3 N2 C3 118.3(15) . . ?  
 N2 N3 C4 116.4(15) . . ?  
 C3 N4 N1 116.0(16) . . ?  
 O4 C4 N1 122.6(16) . . ?  
 O4 C4 N3 112.7(15) . . ?  
 N1 C4 N3 124.6(17) . . ?  
 C4 O4 C5 115.3(14) . . ?  
 O4 C5 C6 104.0(13) . . ?  
 O6 C6 O5 121.5(15) . . ?  
 O6 C6 C5 126.8(16) . . ?  
 O5 C6 C5 111.5(15) . . ?  
 O6 C6 Tb 59.0(9) . . ?  
 O5 C6 Tb 63.4(8) . . ?  
 C5 C6 Tb 164.1(14) . . ?  
 C6 O5 Tb 148.7(11) . 2 ?  
 C6 O5 Tb 90.0(9) . . ?  
 Tb O5 Tb 108.9(4) 2 . ?  
 C6 O6 Tb 95.6(11) . . ?  
 C7 O7 Tb 89.7(13) . . ?  
 C7 O8 Tb 96.9(11) . . ?  
 O8 C7 O7 122.6(19) . . ?  
 O8 C7 C8 120.9(18) . . ?  
 O7 C7 C8 116(2) . . ?  
 O8 C7 Tb 57.9(10) . . ?  
 O7 C7 Tb 64.7(11) . . ?  
 C8 C7 Tb 175.8(12) . . ?  
 O9 C8 C7 110.5(19) . . ?  
 C9 O9 C8 113.9(18) . . ?  
 N6 C9 N5 125(2) 2\_666 . ?  
 N6 C9 O9 114(2) 2\_666 . ?  
 N5 C9 O9 122(2) . . ?



C9 N5 N6 117(2) . . ?  
C9 N6 N5 117.9(19) 2\_666 . ?  
C10 O10 Tb 127.4(12) . . ?  
C10 N7 C12 118(2) . . ?  
C10 N7 C11 126.3(18) . . ?  
C12 N7 C11 115.4(18) . . ?  
O10 C10 N7 128.8(18) . . ?  
C13 O11 Tb 132.0(16) . . ?  
O11 C13 N8 128(3) . . ?  
C15 N8 C13 119(3) . . ?  
C15 N8 C14 124(2) . . ?  
C13 N8 C14 116(2) . . ?

\_refine\_diff\_density\_max 3.581  
\_refine\_diff\_density\_min -1.596  
\_refine\_diff\_density\_rms 0.266